

TITLE OF THE INVENTION

パターン形成方法、及び基板処理装置

METHOD FOR FORMING A PATTERN AND SUBSTRATE-PROCESSING
APPARATUS

5 CROSS-REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

This application is based upon and claims the benefit
of priority from the prior Japanese Patent Applications
No. 2002-215446, filed July 24, 2002; and No. 2003-162020,
filed Jun 6, 2003, the entire contents of which are
10 incorporated herein by reference.

BACKGROUND OF THE INVENTION

1 Field of the Invention

本発明は、基板上に形成された感光性樹脂膜の現像処理を行うパターン形成方
法及び基板処理装置に関する。

15 2 Description of the Related Art

近年、微細加工技術では、100nmを切るようなきわめて小さい寸法のデバ
イスパターン形成が要求される一方、非常に高い精度の加工が要求されている。
また、これらの加工に用いられている光リソグラフィーでは、KrF→ArF→
F₂と露光に用いるエキシマレーザーの波長の短波長化により、微細化が進めら
20 れている。

しかし、これらのエキシマレーザーを用いてパターン形成を行っても、微細化
の要求に対して十分でなく、光リソグラフィーでターゲットよりも大きい寸法を
形成しておいて、ドライエッチング、UV光を照射しながらオゾンでアッシング
(特開2001-85407)等のドライプロセスによりレジストパターンを細くするス
25 リミング処理が行われている。

ドライプロセスによる従来のスリミング処理では、エッチングガスが反応性に
富むため、レジストパターンを細くするという点では有効であるが、基板面内、
基板間の寸法の制御性に問題があった。

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

本発明の一例に係わるパターン形成方法は、基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、前記感光性樹脂膜を露光する工程と、前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程と、前記パターンに活性化した水を接触させることによって、前記パターンの表層を除去するスリミング処理を行う工程とを含むことを特徴とする。

本発明の一例に係わるパターン形成方法は、基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、前記感光性樹脂膜を露光する工程と、前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程と、前記パターンに活性化した水を接触させて前記パターンの表層を改質する工程と、前記パターンに現像液を供給して、前記パターンの表層を除去する工程とを含むことを特徴とする。

本発明の一例に係わるパターン形成方法は、基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、前記感光性樹脂膜を露光する工程と、前記感光性樹脂膜に活性化した水を接触させて前記感光性樹脂膜表層を改質する工程と、表層が改質された前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程とを含むことを特徴とする。

本発明の一例に係わる基板処理装置は、基板を略水平に保持する基板保持機構と、前記基板保持機構に対向配置された透明板を含み、前記透明板を透過させて前記基板に光を照射する光照射部と、前記基板上に液体の膜が形成された際、前記透明板が前記液体の膜に接触するように、前記光照射部と前記基板との距離を調整する距離調整機構とを具備してなることを特徴とする。

本発明の一例に係わる基板処理装置は、基板を略水平に保持する基板保持機構と、前記基板上に液体を供給する液体供給部と、前記基板に供給される前の液体に光を照射する光照射部と、前記液体供給部及び光照射部と、前記基板保持機構とを相対的に水平移動させる移動機構とを具備してなることを特徴とする。

本発明の一例に係わる半導体装置の製造方法は、被処理基板の主面上に樹脂膜を形成する工程と、前記被処理基板の主面に、紫外光が照射されてOHラジカル及び／又はOラジカルを生成する分子を含む雰囲気とを接触させる工程と、前記被処理基板の主面に対して前記紫外光を照射する工程と、前記紫外光により前記分子からOHラジカル及び／又はOラジカルを生成する工程と、生成されたOHラ

ジカル及び／又はＯラジカルと、前記樹脂膜とを反応させ、反応生成物を生成する工程と、前記紫外線の照射時、生成された反応生成物が流動しない温度に被処理基板を冷却する工程と。

本発明の一例に係わる半導体装置の製造方法は、被処理基板の主面上に樹脂膜のパターンを形成する工程と、前記被処理基板の主面が下方に向いた状態にする工程と、前記被処理基板の主面に、紫外光が照射されてＯＨラジカル及び／又はＯラジカルを生成する分子を含む雰囲気とを接触させる工程と、前記被処理基板主面に対して前記紫外光を照射する工程と、前記紫外光により前記分子からＯＨラジカル及び／又はＯラジカルを生成する工程と、生成されたＯＨラジカル及び／又はＯラジカルと、前記樹脂膜とを反応させ、反応生成物を生成する工程と、前記反応生成物を除去する工程とを含むことを特徴とする。

本発明の一例に係わる半導体装置の製造方法は、被処理基板の主面上に樹脂膜のパターンを形成する工程と、前記被処理基板の主面に、紫外光が照射されてＯＨラジカル及び／又はＯラジカルを生成する分子を含む雰囲気とを接触させる工程と、前記被処理基板の主面に対して前記紫外光を照射する工程と、前記紫外光により前記分子からＯＨラジカル及び／又はＯラジカルを生成する工程と、生成されたＯＨラジカル及び／又はＯラジカルと前記樹脂膜とを反応させ、反応生成物を生成する工程と、前記紫外光の照射時、前記樹脂膜の温度を分解温度未満の温度で、前記反応生成物が蒸発するように前記被処理基板を加熱する工程と、前記紫外光の照射後、前記反応生成物を除去する工程とを含むことを特徴とする。

本発明の一例に係わる基板処理装置は、チャンバーと、前記チャンバー内に設けられ、基板を保持する基板保持手段と、前記基板の温度を制御する手段と、前記基板保持手段に保持される基板主面に対向配置された、紫外光を照射する手段と、前記チャンバーに接続され、前記基板主面と照射手段の間の空間に、前記紫外線の照射によりＯＨラジカル及び／又はＯラジカルを生成する分子を含むガスを前記チャンバー内に供給するガス供給手段と、前記チャンバー内を排気するガス排気手段と、前記ガス供給手段から供給されるガスに含まれる前記分子の濃度を制御する濃度制御手段とを具備してなることを特徴とする。

BRIEF DESCRIPTION OF THE SEVERAL VIEWS OF THE DRAWING

図 1 は、第一の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフローチャートを示す図。

図 2 は、第一の実施形態に係るパターン形成方法を実現するための処理装置の構成を示す図。

5 図 3 は、水の相図を示す図。

図 4 は、二酸化炭素の相図を示す図。

図 5 は、第 2 の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフローチャートを示す図。

10 図 6 は、第 2 の実施形態に係るパターン形成方法を行う基板処理装置の概略構成を示す図

図 7 A、7 B は、第 2 の実施形態に係る基板処理装置の光照射部の概略構成を示す図。

図 8 A、8 B は、光照射部、移動機構、及びギャップ調整機構の概略構成を示す図。

15 図 9 A、9 B は、第 2 の実施形態に係るパターン形成方法を示す図。

図 10 A、10 B は、第 2 の実施形態に係るパターン形成方法を示す図。

図 11 A、11 B は、第 2 の実施形態に係るパターン形成方法を示す図。

図 12 は、第 2 の実施形態に係るパターン形成方法を示す図。

図 13 は、第 2 の実施形態に係るパターン形成方法を示す図。

20 図 14 は、172 nm の光における水の液厚と透過率の関係を示す図。

図 15 は、光照射部の概略構成を示す図。

図 16 は、光照射部の概略構成を示す図。

図 17 A、17 B は、光照射部の概略構成を示す図。

図 18 は、光照射部の概略構成を示す図。

25 図 19 は、光照射部の概略構成を示す図。

図 20 は、光照射部の概略構成を示す図。

図 21 は、光照射部の概略構成を示す図。

図 22 は、光照射部の概略構成を示す図。

図 23 は、基板処理装置の概略構成を示す図。

図 2 4 は、第 3 の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフローチャートを示す図。

図 2 5 A, 2 5 B は、従来の現像法における現像課程を模式的に表した図。

図 2 6 A, 2 6 B は、第 3 の実施形態に係わる前処理の作用・効果の説明図。

図 2 7 A ~ 2 7 C は、第 3 の実施形態に係わる改質処理の作用・効果の説明図。

図 2 8 は、第 4 の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフローチャート。

図 2 9 A ~ 2 9 D は、第 4 の実施形態に係わる半導体装置の製造方法を示す断面図。

図 3 0 は、第 4 の実施形態に係わる基板処理装置の構成を示す図。

図 3 1 A, 3 1 B は、図 3 0 に示した基板処理装置の照射部の構成を示す図。

図 3 2 は、水の吸収係数の波長依存性を示す特性図。

図 3 3 は、スリミング処理時の基板処理装置の照射部の移動状態を示す図。

図 3 4 は、酸素及びオゾンの波長依存性を示す特性図。

図 3 5 は、第 5 の実施形態に係わる基板処理装置の概略構成を示す図。

図 3 6 A ~ 3 6 C は、第 5 の実施形態に係わる半導体装置の製造方法を示す断面図。

図 3 7 は、スリミング処理時の基板処理装置の照射部の移動状態を示す図。

図 3 8 は、過酸化水素水の吸収係数の波長依存性を示す特性図。

図 3 9 は、第 6 の実施形態に係わる基板処理装置の構成を示す図。

図 4 0 A ~ 4 0 C は、第 6 の実施形態に係わる半導体装置の製造方法を示す断面図。

図 4 1 A ~ 4 1 D は、第 7 の実施形態に係わる半導体装置の製造方法を示す断面図。

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

本発明の実施の形態を以下に図面を参照して説明する。

(第 1 の実施形態)

図 1 は、本発明の第一の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフ

ローチャートである。また、図 2 は本発明の第一の実施形態に係るパターン形成方法を実現するための処理装置の構成を示す図である。図 1 および図 2 を用いて本発明の第一の実施形態に係るパターン形成方法を説明する。

(ステップ S 1 0 1)

5 基板、例えば半導体ウエハ上に反射防止膜、化学増幅型レジストを塗布する。化学増幅型レジスト上に、露光用レチクルを介して A r F エキシマレーザーを照射し、露光用レチクルに形成されたパターンを縮小投影露光する。該ウエハを熱処理し、現像装置に搬送する。

(ステップ S 1 0 2)

10 現像装置では、ウエハ上に現像液を供給して、レジストパターンを形成する。

(ステップ S 1 0 3)

所定の時間経過した後、ウエハを回転させながら純水を供給し、現像の停止およびウエハの洗浄を行う。

(ステップ S 1 0 4)

15 次に、ウエハを高速で回転し、ウエハを乾燥させる。

(ステップ S 1 0 5)

現像処理後のウエハを図 2 に示すスリミング処理装置 2 0 に搬送する。ウエハ 2 2 を処理容器 2 1 内の基板保持機構 2 3 に載置する。

20 このスリミング処理装置 2 0 では、ウエハ上のレジストパターンに超臨界状態もしくは亜臨界状態の水を接触させることでスリミング（レジストの残し寸法を細く加工）処理を行う。

(ステップ S 1 0 6)

25 次に、ウエハ上のレジストパターンに対して、超臨界状態もしくは亜臨界状態の水を接触させてスリミング処理を行う。スリミング処理は以下の手順で行われる。

バルブ 2 9 を開き、処理容器 2 1 内に純水タンク 2 6 から超臨界状態の純水を導入する。温調器 2 7 及び高圧ポンプ 2 8 を動作させ、純水を所定の温度及び圧力に設定することで、超臨界状態の純水が処理容器 2 1 内に導入される。

また、温調器 2 4 により、処理容器 2 1 内の温度が所定の温度になるようにす

る。レジストパターンが超臨界水に接触することにより、スリミング処理が行われる。超臨界水の導入後、バルブ 2 9 を閉じ、温調器 2 7 及び高圧ポンプ 2 8 を停止させる。スリミング処理を所定時間行って、パターンを所望の寸法に仕上げる。

5 (ステップ S 1 0 7)

所定時間経過後、温調器 2 4 により、処理容器 2 1 内の温度を下げる。その後、バルブ 2 5 を開き、スリミング処理を停止させる。この時、水が超臨界状態から常温・常圧の状態に戻る際に、ウエハ上に水が残るように、温度・圧力を温調器 2 4、バルブ 2 5 を制御する。

10 (ステップ S 1 0 8)

次に、ウエハの洗浄を行う。ウエハの洗浄については以下の手順で行う。バルブ 2 5 を閉じた後、バルブ 3 3 を開き、二酸化炭素ボンベ 3 0 から処理容器 2 1 内に、超臨界状態の二酸化炭素を導入する。温調器 3 1、高圧ポンプ 3 2 を動作させ、二酸化炭素を所定の温度、圧力にすることで、超臨界状態の二酸化炭素が
15 処理容器 2 1 内に導入される。また、温調器 2 4 により、処理容器 2 1 の温度が所定の温度になるようにする。処理容器 2 1 内に超臨界状態の二酸化炭素を連続的に供給しながら、バルブ 2 5 を開いた状態にし、水を含む超臨界状態の二酸化炭素を処理容器 2 1 から排出することでウエハ 2 2 を洗浄する。

(ステップ S 1 0 9)

20 ウエハ 2 2 上の水が完全に除去された後、温調器 3 1、高圧ポンプ 3 2 を制御して、超臨界状態の二酸化炭素が、液体状態を経ずに、気体状態にしてウエハ 2 2 を乾燥させる。ウエハ 2 2 が乾燥した後、バルブ 3 3 を閉じ、温調器 3 1、高圧ポンプ 3 2 を停止させる。

次に、超臨界水を用いたスリミングの作用について、以下に説明する。

25 図 3 に水の相図を示す。図 3 に示すように、水の臨界点は 374°C 、 22Mpa である。臨界点よりも高温・高圧の超臨界水、又は臨界点付近の亜臨界水は、イオン積が大きく、有機物と酸化分解・加水分解反応する。従って、有機物であるレジストを超臨界水もしくは亜臨界水と作用させることで、レジストが分解し、レジストパターンの残し寸法の減少（スリミング）が生じる。また、温度・圧

力を適切な値に設定することで、反応の速度を制御することができるため、スリミング量の制御が可能である。また、超臨界状態では、物質の拡散速度が液体状態よりも速く、反応生成物の拡散も早く、ウエハ全体にわたって均一なスリミングが可能である。また、均一な酸化分解反応が緩やかに起こるため、ラインエッジラフネスの低減も可能である。

次に、超臨界状態の二酸化炭素を用いた洗浄、及び乾燥の作用について説明する。

図4に、二酸化炭素の相図を示す。図4に示すように、二酸化炭素の臨界点は 31°C 、 7.4Mpa である。二酸化炭素は、臨界点よりも高温・高圧で超臨界状態となる。超臨界状態の二酸化炭素は、粘性・表面張力が小さく微小な間隙への浸透力が大きく、水を溶解する。そのうえ、常温・常圧に戻すと乾燥するため洗浄に適している。また、アスペクト比が高い微細なレジストパターン表面の液体を液体状態で乾燥させると、パターン倒れが生じることが知られている。超臨界状態から気体でレジストパターン表面の液体を溶解させて乾燥させることにより、パターン倒れを防止できる。パターン倒れ防止の観点からは、スリミング処理の後、水の超臨界状態から液体状態を経ずに水の気体状態にして乾燥させることも可能である。本実施形態ではスリミング反応による反応生成物が欠陥として残る可能性がある。よって、本実施形態では、超臨界状態の二酸化炭素で洗浄・乾燥を行っている。

次に、実験結果をもとに、本実施形態のパターン形成方法の効果について説明する。

ウエハ上に反射防止膜（膜厚 50nm ）、化学増幅型レジスト（膜厚 300nm ）を塗布する。化学増幅型レジストに対して、露光用レチクルを介してArFエキシマレーザー（露光波長 λ ： 193nm ）を照射し、レチクルに形成されたパターンを縮小投影露光する。投影光学系の開口数（NA）は 0.6 である。ウエハを 120°C で 90 秒間熱処理する。アルカリ現像液で 60 秒間現像を行う。純水を供給し、反応の停止および洗浄を行う。以上のリソグラフィ工程により、ウエハ上に 100nm の孤立残しパターンを形成する。この状態でパターン寸法のばらつきを計測したところ、 3σ で 3nm であった。

その後、ウェハをスリミング処理装置に搬送する。380℃、23MPaの超臨界水で120秒間、スリミング処理を行う。図3の実線に示すように25℃、大気圧に戻し反応を停止させる。ウェハ上に水が残っている状態で、35℃、10MPaの超臨界状態の二酸化炭素でウェハを30秒間洗浄する。洗浄後、図4
5の実線に示すように、チャンバー201内を25℃、大気圧に戻し乾燥させる。

その結果、孤立残しパターンの寸法は50nm（レジスト膜厚275nm）になった。パターン寸法のばらつきを計測したところ、3σで4nmであった。従来のドライプロセスによるスリミング後の、パターン寸法のバラツキは3σで5nmであった。またレジスト残渣、パターン倒れとも見られなかった。参照サン
10プルとして、水の超臨界状態から乾燥したものは、若干レジスト残渣が見られた。さらに、24枚のウェハを連続処理したところ、ウェハ間のばらつきは3σで2nmである。従来のドライプロセスでは、ウェハ間のバラツキは3σで4nmであった。従って、臨界水でのスリミングにより、高い均一性が得られることが分かる。また、ラインエッジラフネスは従来のドライプロセスの半分となり、良
15好であった。

以上説明したように、超臨界水を用いたスリミングを行うことにより、面内、ウェハ間とも寸法制御性よくパターン寸法のスリミングが可能となる。また、超臨界状態の二酸化炭素により洗浄することでレジスト残渣を低減することができる。また、超臨界状態の二酸化炭素が導入された状態からウェハを乾燥すること
20によって、アスペクト比が高くてもパターン倒れがないレジストパターンを形成できる。

本実施形態では、現像工程で純水で洗浄し、スピン乾燥しているが、レジストのアスペクト比が高い、もしくは密着性がよくない場合には、パターン倒れが生じる可能性があるため、スピン乾燥せずに、ウェハ上に水の液膜を形成した状態
25でスリミング処理装置に搬送したほうがよい。この場合は、処理容器内で水の超臨界状態にするときに、ウェハ上の水が蒸発しないように、圧力・温度を制御する必要がある。

また、超臨界水でスリミング処理した後に、超臨界状態の二酸化炭素で洗浄、乾燥を行っているが、パターン倒れの問題がない場合には、液体の水で洗浄し、

スピン乾燥してもよい。また、レジスト残渣の問題がない場合には、超臨界水の状態から、水の気体の状態になるように圧力・温度を変化させて乾燥させてもよい。

本実施形態では、スリミングするパターンとして、レジストパターンの例を示したが、超臨界水・亜臨界水でパターン寸法が細くなるパターンであればこれに限らない。例えば、シリコン窒化膜パターンも寸法が細くなる。

本発明の具体的な適用範囲は、リソグラフィ工程後のパターン寸法（本実施例では100nm）を L [nm]、露光波長を λ [nm]、投影光学系の開口数を NA としたときに、 L を λ/NA で規格化した値が1.2以下である。（本実施例では0.86）

（第2の実施形態）

図5～図13を用いて、本発明の第2の実施形態に係わるパターン形成方法を説明する。図5は、本発明の第2の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフローチャートである。また、図6は、パターン形成方法を行う基板処理装置の概略構成を示す図である。図7A、7Bは、本発明の第2の実施形態に係わる光照射部の概略構成を示す図である。図8A、8Bは、図7A、7Bに示した光照射部、移動機構、及びギャップ調整機構の概略を示す図である。図9A、9B～図13は、本実施形態のパターン形成方法の説明に用いる図である。

（ステップS201）

ウエハ上に反射防止膜、化学増幅型レジストを塗布し、ArFエキシマレーザーを用い、露光用レチクルを介し所望のパターンを縮小投影露光する。該ウエハを熱処理し、図6に示す基板処理装置に搬送する。図6に示すように、ウエハ61は、基板処理装置の基板保持機構62上に略水平に載置される。基板保持機構62は、基板保持機構62の略中心部に接続された回転機構63により回転する。基板保持機構62の回転により、ウエハ61が回転する。基板処理装置は、現像液吐出ノズル64、リンス液吐出ノズル65、光照射部70を具備している。

図7A、7Bを用いて水に光を照射する光照射部の構成を説明する。図7Aは光照射部の正面図、図7Bは光照射部の断面図である。図7Aは走査方向から見た図であり、図7Bは走査方向に直交する方向の断面図である。

図7A, 7Bに示すように、ランプハウス71内に、走査方向に直交する方向に沿って、複数のランプ72が配列されている。ランプハウス71のウエハに対向する側には、石英ガラス（透明板）73が設置されている。ランプ72には、電力入力部75から電力が入力される。電力入力部75は各ランプ72に独立に電力を供給し、それぞれのランプ72の照度を調整することができる。

ランプハウス71内に、ランプ72から発した光を効率よくウエハ側に照射するために、リフレクタ76が設けられている。また、ランプ72と石英ガラス73との間に、照度むらを少なくする拡散板77が設置されている。

ランプとして、複数のランプ72を用いたのはそれぞれのランプへの入力電力を調整して照度の均一性をあげるためで、分割しなくても均一であれば、分割したランプを用いる必要はない。

ランプ72としては、エキシマランプを用いた。エキシマランプ光は、172nmの波長の成分を含む。波長172nmの光は、空気中の酸素にも吸収される。よって、ランプハウス71内に酸素があると、水が吸収する光量が減る。よって、ランプハウス71内は窒素に置換するか、真空にすることが望ましい。また、石英ガラス73も照射光に対して透明なものが望ましい。

次に、光照射部70を保持する機構および光照射部70を水平移動させる移動機構について図8A, 8Bを参照して説明する。図8Aは、光照射部、移動機構、及びギャップ調整機構の正面図、図8Bは、光照射部、移動機構、及びギャップ調整機構の側面図である。

図8A, 8Bに示すように、光照射部70の走査方向側の側面にギャップ測定機構82が設けられている。ギャップ測定機構82は、レーザー光を用いた測距器である。ギャップ測定機構82は、光照射部70の石英ガラス73と基板保持機構62上に載置される半導体ウエハ61の上面との間隔を測定する。測定対象は、ウエハ61と石英ガラス73との間隔であるので、ギャップ測定機構82からのレーザー光の照射位置は、ウエハ61と平行な面であれば、ウエハ61上でもなくてもよい。

ギャップ調整機構83は、光照射部70の両端部に設けられている。ギャップ調整機構83は、ギャップ測定機構82の測定結果に基づいて、石英ガラス73

がウエハ６１上の純水６７に接するように、石英ガラス７３とウエハ６１の上面との間隔を調整する。ギャップ調整機構８３は、ピエゾ素子の伸縮により、前記間隔を調整する。

移動機構８４は、ギャップ調整機構８３により前記間隔が所定値に保持された光照射部７０を水平方向に移動させる。

また、ウエハ６１と光照射部７０との間隔を精密に一定の距離で保持する必要があるの。よって、ウエハ６１が撓まないように、基板保持機構６２の直径はウエハとほぼ同じ大きさであることが好ましい。

(ステップＳ２０２)

図９Ａ、９Ｂに示すように、現像液吐出ノズル６４からウエハ６１上に現像液６６を供給し、レジスト膜の現像を行う。図９Ａは現像処理を示す断面図、図９Ｂは現像処理を示す側面図である。

ここでは、現像液吐出ノズル６４をウエハ６１の一方の端から他方の端へ走査させ、カーテン状に現像液を吐出させることでウエハ６１上に現像液６６を供給した。ここで用いた現像液吐出ノズル６４は、ノズルの走査方向に直交する方向の吐出口の幅が、ウエハの径より大きいものである。

なお、現像液供給機構としてウエハの一方の端から他端へ向かって走査させる機構を有しているが、この他に、図１０Ａ、１０Ｂに示すように、直線状ノズル１０４をウエハ６１上でウエハ６１と相対的に回転しながら現像液を供給する機構や、図１１に示すように、直管状のノズル１１４を用いて、液を供給しながらウエハ６１を回転させてウエハ全面に現像液を供給する機構や、ウエハ全面に一樣にスプレーノズルから現像液を吹き付けることで現像液を供給する機構を用いてもよい。図１０Ａは現像処理を示す断面図、図１０Ｂは現像処理を示す側面図である。図１１Ａは現像処理を示す断面図、図１１Ｂは現像処理を示す側面図である。

(ステップＳ２０３)

所定の現像時間が経過したレジストパターンが形成された後、図１２に示すように、リンス液吐出ノズル６５からウエハ６１上に純水６７を供給し、現像反応の停止および洗浄を行う。純水の供給は、回転機構６３によりウエハ６１を回転

させながら行う。洗浄終了後スピンドライせずに、ウェハ61の回転を止めて、ウェハ61上純水67の液膜が形成された状態にする。

(ステップS204)

次いで、同じ基板処理装置内で、レジストパターンのスリミング処理を行う。

5 スリミング処理は、図13に示すように、光照射部70を一方向に走査させつつ、ウェハ61上の純水に光照射部70から光を照射して行う。

光照射部70から照射される光は、水が吸収する250nm以下の波長を含む。水に250nm以下の波長を含む光が照射されると、水から活性なラジカル分子又はラジカル原子が発生する。このラジカル分子・原子によりスリミング処理
10 が行われる。

水に対する光の透過率は水の厚さによって大きく変化する。よって、光照射部とウェハの間隔を精密に制御する必要がある。図14に172nmの光における水の液厚と透過率の関係を示す。この関係より、液厚を μm オーダーで制御する必要があることがわかる。

15 石英ガラス73とウェハ61表面との間の液体の透過率が5%未満であるとラジカル分子・原子の発生効率が減少し、スリミング処理を行うことが困難となる。従って、ギャップ測定機構82により、石英ガラス73とウェハ61表面との間の液体の透過率が5%以上となるように、ギャップを調整する。

(ステップS205)

20 スリミング処理終了後、再びウェハ61を回転させながら純水を供給しウェハ61を洗浄する。

(ステップS206)

次いで、ウェハ61の乾燥処理を行う。乾燥処理は、スピンドライせずに、水の液膜が形成された状態のウェハ61を、図2に示す基板処理装置に搬送して行う

25 。

処理容器21に搬送後、バルブ33を開き、温調器31、高圧ポンプ32を動作させ、所定の温度、圧力で処理容器21に超臨界状態の二酸化炭素を導入する。また、処理容器21の温調器24により、処理容器21内の温度が所定の温度になるようにする。処理容器21内に超臨界状態の二酸化炭素を連続的に供給し

ながら、バルブ 25 を開いた状態にし、水が含まれる超臨界状態の二酸化炭素を排出する。ウエハ 61 上の水が完全に除去された後、バルブ 33 を閉じ、温調器 31、高圧ポンプ 32 を停止させ、処理容器 21 内を減圧し、ウエハ 61 を乾燥させる。

次に本実施形態のパターン形成方法による作用・効果について説明する。

(スリミング反応：ステップ S204)

水に 250 nm 以下の波長の光を照射すると、OH ラジカルや O ラジカルが生成される。両ラジカルとも酸化性が強く、特に、OH ラジカルは酸化性が非常に強い。そのため、有機物であるレジストは両ラジカルによって酸化分解される。

従って、ウエハ上に水の液膜を形成した状態で、光を照射して、OH ラジカル、O ラジカルを生成する。OH ラジカル、O ラジカルをレジストと作用させることで、レジストが酸化分解し、レジストパターンの残し寸法の減少（スリミング）が生じる。また、光の照射量、照射時間、水の液厚を適切な値に設定することで、反応量を制御することができる。よって、スリミング量の制御が可能である。また、均一な酸化分解反応が緩やかに起こるため、レジストパターンのラインエッジラフネスの低減も可能である。

本実施形態ではラジカル源として水を用いているが、過酸化水素水でも OH ラジカルや O ラジカルを生成することが可能である。過酸化水素は一分子から二分子 OH ラジカルを生成できるので、より効率的である。水の場合には波長 250 nm 以下で吸収が大きくなるので、250 nm 以下の光を照射することで OH ラジカルを発生させることができる。過酸化水素水の場合には 300 nm 以下で吸収が大きくなる。従って、300 nm 以下の波長の光を含む光を照射することで、OH ラジカルが生成される。

また、酸素分子、オゾン分子を溶解させた水に光を照射することでも OH ラジカル、O ラジカルを生成できる。溶解した酸素もしくはオゾンから生成される O ラジカル、および、水から生成される OH ラジカルおよび O ラジカルによってスリミングが生じる。水および酸素、オゾンの吸収は 250 nm 以下で大きくなる。従って、250 nm 以下の波長を含む光を照射することでラジカルが生成される。

次に実験結果をもとに、本発明の効果について説明する。

ウエハ上に反射防止膜（膜厚 50 nm）、化学増幅型レジスト（膜厚 300 nm）を塗布する。化学増幅型レジストに、露光用レチクルを介して ArF エキシマレーザー（露光波長 λ : 193 nm）を照射して、レチクルに形成されたパターンを縮小投影露光する。投影光学系の開口数（NA）は 0.6 である。ウエハを 120℃ で 90 秒間熱処理する。60 秒間アルカリ現像液で現像した後、純水を供給して現像の停止および洗浄を行い、100 nm の孤立残しパターンを形成した。本実施形態では、洗浄後にスピン乾燥しないが、第 1 の実施形態で示したように、現像後のパターン寸法のばらつきは、 3σ で 3 nm であった。

スリミング処理は、ランプ出力 100 mW/cm²、スキャン速度 2 mm/sec、石英ガラスとウエハとの距離 50 μ m で行った。スリミング処理後の乾燥は 35℃、10 MPa の超臨界状態の二酸化炭素でウエハを 30 秒間洗浄する。洗浄後、処理室内を図 4 の実線に示すように 25℃、大気圧に戻し乾燥させた。

その結果、孤立残しパターンの寸法は 50 nm（レジスト膜厚 275 nm）になった。パターン寸法のばらつきを計測したところ、 3σ で 3.5 nm であった。またレジスト残渣、パターン倒れとも見られなかった。さらに、24 枚のウエハを連続処理したところ、ウエハ間のばらつきは 3σ で 3 nm であり、高い均一性が得られた。従来のドライプロセスの場合、ウエハ間のばらつきは 3σ で 4 nm であった。また、ラインエッジラフネスは従来のドライプロセスの半分となり、良好であった。

光照射により活性化した水を用いてスリミング処理を行うことにより、面内、ウエハ間とも寸法制御性よくパターン寸法のスリミングが可能となった。また、その後に超臨界状態の二酸化炭素により洗浄することでレジスト残渣を低減することができた。また、超臨界状態の二酸化炭素から乾燥することによって、アスペクト比が高いレジストパターンが形成できた。

本実施形態では、スリミングした後に、超臨界状態の二酸化炭素で洗浄、乾燥を行っているが、パターン倒れの問題がない場合には、液体の水で洗浄し、スピン乾燥してもよい。また、レジスト残渣の問題がない場合には、超臨界水の状態から、水の気体の状態になるように圧力・温度を変化させて乾燥させてもよい。

次に、本発明のその他の望ましい形態について説明する。

本実施形態では、光照射部として、図6に示すようなものを用いたが、その他に図15から図22に示すような形態をとりうる。

また、照射源として複数のランプを配列する構成に限るものではない。例えば、図15に示す光照射部150を用いても良い。この光照射部150は、複数の光ファイバ152の一端をウエハに対向するように配列している。各光ファイバ152の他端は、ランプハウス154に配置されている。ランプハウス154内に設けられたランプ155からの光を各光ファイバの他端に入射させる。ランプ（光源）155の光は、各光ファイバ152の一端からウエハに照射される。ランプ155と光照射部150とを分離することによって、光照射部150の重量が軽くなる。その結果、光照射部150の移動制御、並びに光照射部150とウエハとの距離制御が容易になる。

また、走査方向にそって複数のランプを配列された光照射部を用いても良い。図16には、走査方向に沿って二つのランプ162a、162bが配列された光照射部160を示す。この光照射部160及び図7A、7Bに示した光照射部70の走査により同じ照射量を与える場合、光照射部160の移動速度は光照射部70の移動速度の2倍にすることができる。従って、光照射部160を用いると、光照射部70に比べて、短時間での処理が可能となる。

また、広い面積で照度の均一性がとれる場合、図17A、17Bに示すようにウエハ61よりも大きい照射領域を有する光照射部170を用いることも可能である。図17Aは光照射部の断面図、図17Bは光照射部の平面図である。この光照射部170のランプハウス内には、ランプ172a～172iが配列されている。ランプ172a～172iを上部側にリフレクタ176が配置されている。そして、ランプ172a～172iと石英ガラス173との間に、拡散板177が配置されている。この光照射部による光照射時には、移動させる必要がない。よって、処理時間をかなり短縮することが可能である。

また、純水の液膜が形成されたウエハ上で光照射部を走査するのではなく、ウエハ上に純水を供給する液体供給ノズルを走査させてウエハ上に純水の液膜を形成しながら、光照射部を走査させても良い。

OHラジカル等によりスリミング反応が起こると、有機物であるレジストは分解して、水や二酸化炭素の気体が発生する。気体が発生すると、板材とウエハの間に気体が入り、ウエハ上における光の強度が変化してしまい、発生するラジカルの量が大きく変化してしまう。しかし、光を照射しながら液体を供給することで、発生する気体を除去することができる。

図18に示すように、光照射部70とウエハ上に純水を供給する液体供給ノズル181とは、一体化することが好ましい。一体構造にすると、液体供給ノズル181及び光照射部70の移動及びギャップ調整が、一つの移動機構及びギャップ調整機構で行うことができる。ノズル181内の液体182aがウエハ61上に供給される。ウエハ61上に供給された液体132bにランプ72からの光が照射される。

ウエハ61上の液体132bが0.5 μ mより厚いと、気体を除去することが困難になる。従って、光照射部保持機構は、ウエハ上面と石英ガラスとの間隔を0.5mm以下にする事が好ましい。

図18に示す構造では、ランプ72からの光が、液体182b及びウエハ61に照射され、レジストは、光と発生したラジカルとの両方に反応する。光とレジストとの反応を抑制したい場合、図19に示す構造を用いればよい。図19に示すように、石英ガラス73が液体供給ノズル191の一部となっている。ランプ72はノズル191内の液体192aに光を照射する。ラジカル原子・分子はノズル141内で生成される。生成されたラジカル原子・分子は、液体192bの流れによりウエハ61上に供給される。図18に示す液体供給ノズル191と基板との距離を調整するギャップ調整機構を有することが好ましい。生成されたラジカル分子・原子は、直ぐに死活してしまう。よって、ラジカル分子・原子が死活しないように、液体供給ノズル191と基板との距離を狭くしつつ、走査を行うことが好ましい。また、ギャップ測定機構を設け、走査時に液体供給ノズル191下面と基板表面との距離を測定しつつ、ギャップ調整機構により距離を調整することが好ましい。

また、図20に示すように、ランプ72からの光が直接ウエハ61にあたらないように二重の網目状の構造物202を石英ガラス73とウエハ61との間に設

けている。発生したラジカル分子・原子は、網目状の構造物 201, 202 を抜けて、ウエハ 61 表面に供給される。

また、図 21 に示すように、石英ガラス 73 とウエハ 61 とのギャップより、石英ガラスの下流の構造物 211 とウエハ 61 とのギャップを狭くした構造であっても良い。この構造であると、効率的にラジカルをウエハ 61 表面に供給できる。

また、光照射部、液体供給ノズルと共に、ウエハ上の液体を回収する液体吸引ノズルを走査させても良い。液体回収ノズルでウエハ上の液体を回収することにより、液体の流れをスムーズにすることができる。その結果、反応により発生した気体の除去を効率的に行うことができる。

図 22 に示すように、光照射部 70, 液体供給ノズル 181, 及び液体吸引ノズル 221 は、一体構造であることが好ましい。一体構造にすると、液体供給ノズル 181、光照射部 70、及び液体吸引ノズル 221 の移動及びギャップ調整が、一つの移動機構及びギャップ調整機構で行うことができる。

本実施形態では、光照射部を 2 mm/s で 1 回だけ移動させることによってスリミングを行っているが複数回（例えば 8 mm/s で 4 回）移動させることも有効である。早く移動させることによって、発生する気体の量が少なくなり、反応のばらつきが小さくなる。

また、複数回の移動を行う場合には、スリミング処理を行う前にパターンの寸法を計測することが有効である。パターン寸法を計測することで、反応量を知ることができる。反応量に応じて、光照射部の走査回数、走査速度、照射条件（照射量やギャップ）をかえて、所望の反応量になるようにすればよい。反応量に応じて走査回数、走査速度、照射条件を変えることで、ウエハ間の反応量のばらつきを低減することができる。

また、寸法測定結果が、所望の量となった時点で、光照射部の走査を停止し、スリミング処理を停止させるよう制御しても良い。この制御方法でも、ウエハ間の反応量のばらつきを低減することができる。

なお、パターン寸法の計測方法としては、測定領域に光を照射し、その回折光強度から寸法を計測する方法（特開平10-300428号公報、特開2000-269120公

報)が有効である。

また、スリミング処理の前に光照射部の照射光の照度を測定することが望ましい。図23に示すように、処理前の光照射部70aからの照射光の照度を照度測定機構231により測定する。ランプが分割されている場合には、ランプごとに測定する。ランプごとに照度ばらつきがある場合には同じになるように、フィードバック機構232により制御する。

また、測定された照度と設定された基準値とを比較して、光照射部70の移動速度、光照射部とウエハとのギャップを制御する。基準値としては、前回の処理時の照度を設定することが可能である。この制御により、ランプの劣化など時間に応じて照度に変化する場合に、一定の照射量を与えることができる。

照度が基準値より高い場合、フィードバック機構232により、光照射部70の移動速度を早くするかギャップを大きくする。又、照度が基準値より低い場合には、光照射部70の移動速度を遅くするかギャップを小さくする。

また、図23に示すように、処理の後に洗浄器233により光照射部70の石英ガラスを洗浄するのも望ましい。処理後の石英ガラスを洗浄液により洗浄する。有機物の場合には、172nmの光でも洗浄できるので、単にランプを照射するだけでも洗浄することができる。

(第3の実施形態)

図24は、本発明の第3の実施形態に係るパターン形成方法の処理手順を示すフローチャートを示す図である。

(ステップS301)

半導体ウエハ上に反射防止膜、化学増幅型レジストを塗布する。化学増幅型レジストに、露光用レチクルを介してKrFエキシマレーザーを照射して、所望のパターンを縮小投影露光する。ウエハを熱処理し、搬送ロボット(図示せず)により基板保持部の上部に搬送し、基板保持部に吸引固定する(図示せず)。

(ステップS302)

レジスト表面に、純水の液膜を形成し、液膜に純水を照射することによって生成されるOラジカル及び／又はOHラジカルを用いて、レジスト表面を改質する。

。

第2の実施形態でのスリミング処理（ステップS204）と同様に、ウエハ上に純水の液膜を形成した後、ランプが点灯した状態で光照射部を走査させる。但し、本実施形態では、レジスト膜の表面を改質することが目的なので、純水が受ける照射量を第2の実施形態より小さくする。改質処理後、再びウエハを回転させながら純水を供給してウエハを洗浄し、さらにウエハを高速で回転させて乾燥を行う。

（ステップS303：第1の現像処理）

次いで、第2の実施形態と同様にウエハ上に現像液を供給して、レジスト膜の露光部（未露光部）を選択的に除去する現像処理を行って、レジストパターンを形成する。

（ステップS304）

ウエハ主面に現像液を供給してから約5秒経過した後、リンス液吐出ノズルから、オゾン水（酸化性液体）を吐出すると同時にウエハを回転させる処理を10秒行うことでウエハ上のレジストパターンの表層を改質処理する。

次いで、ウエハを高速回転させ、ウエハを乾燥させる。本実施形態では酸化性液体として、オゾン水を用いた。同様の酸化作用を有する液体として、酸素水、過酸化水素水等を用いてもよい。

（ステップS305：第2の現像処理）

次いで、第1の現像処理と同様に、ウエハ上のレジスト膜を加工する現像液をウエハ上に供給し、第2の現像処理を行う。

（ステップS306）

ウエハ主面に現像液を供給してから約25秒経過した後、リンス液吐出ノズルから、純水を吐出すると同時にウエハを500rpmで回転させ、洗浄する。

（ステップS307）

引き続き、ウエハを高速回転させ、ウエハを乾燥させる。これにより現像工程を終了し搬送ロボットによりウエハを回収する。

本実施形態で説明したパターン形成方法の作用・効果を以下に説明する。

（前処理：ステップS302）

従来の現像法における現像過程を模式的に表した図を図25に示す。ここでは

レジスト膜がポジ型であるとする。

図25Aに示すように、現像処理により、ウェハ251上の露光・ベークされたレジスト膜の露光部253と未露光部252のうち、露光部253が選択的に除去されることでレジストパターンが形成される。

5 一般に、化学増幅型の感光性レジストは、矩形のパターン形状を保つために、レジストの表層は比較的アルカリ現像液に溶解しにくい表面難溶層254となっている。従って、現像の前半では、図25Bに示すように、現像液がパターンの間に染み込みにくい。

次に、図26A、26Bを用いて本実施形態の前処理の作用・効果を説明する。
10 。

それに対し、本実施形態のように現像処理前に酸化性液体により処理すると、図26Aに示すように、レジストの表層に酸化層261が形成される。酸化層261が形成された状態で現像処理を行うことで、図26Bに示すように、現像液がパターン間に染み込みやすくなる。その結果、従来よりも現像の速度が速くなり、より細かいパターンを形成することが可能となる。

15 表層改質処理：S304

本発明によるパターン形成方法では、第一の現像（S303）と第二の現像の間（S305）に、オゾン水等の酸化性液体により表層改質処理（S304）を行っている。改質処理の作用・効果を図27A～27Cを用いて説明する。

第一の現像が終了した時点では、図27Aに示すように、露光部253が現像液により選択的に除去され、未露光部252が残ってレジストパターンが形成される。その後、酸化性液体により表層改質処理することで、図27Bに示すように、パターンの表層に酸化層271が形成され、現像液に対して溶解しやすくなる。パターン表層の酸化処理後、再度現像を行うことによって、図27Cに示すように酸化層271が除去され、より細かいパターンを形成することが可能となる。

25 。

次に実験結果をもとに、前処理と表層改質のそれぞれの効果について説明する。

ウェハ上に反射防止膜（膜厚50nm）、化学増幅型レジスト（膜厚300nm）を塗布する。化学増幅型レジストに、150nm（マスク設計でウェハ上換

先ず、前処理による効果を説明する。前処理を行わず、現像処理を1回行ったリファレンス試料を作成し、このときの仕上がり寸法が130 nmになるように露光量を設定した。また、前処理を行うと共に、現像処理を1回行った試料を作成した。前処理の効果を確認するため、前処理以外の条件は、リファレンス試料と同じにした。前処理の条件は、ランプ出力100 mW/cm²、スキャン速度4 mm/sec、石英ガラスとウエハとの距離50 μmとした。前処理を行った試料のパターンの仕上がり寸法は110 nmとなり、リファレンス試料より、パターン寸法を細く加工することができた。

次に、表層改質による効果を説明する。前処理を行わず、現像処理を1回行ったリファレンス試料を作成し、このときの仕上がり寸法が130 nmになるように露光量を設定した。また、前処理を行うと共に、現像処理を1回行った試料を作成した。表層改質の効果を確認する試料を作成した。試料の作成条件及び仕上がり寸法を表1に示す。

	前処理	第1の 現像処理	表層改質	第2の 現像処理	寸法
リファレンス	無し	有り	無し	無し	1 3 0 nm
試料A	無し	有り	オゾン水 1 ppm	有り	1 2 1 nm
試料B	無し	有り	オゾン水 5 ppm	有り	1 1 3 nm
試料C	無し	有り	オゾン水 1 0 ppm	有り	1 0 5 nm

表 1 に示すように、表層改質を行うことにより、試料の仕上がり寸法が、リファレンス試料より、細く加工することができることが分かる。また、オゾン水濃度が高い方が寸法が細くなっていることが分かる。

本発明の具体的な適用範囲は、リソグラフィ工程後のパターン寸法（本実施例では130nm）を L [nm]、露光波長を λ [nm]、投影光学系の開口数を NA としたときに、 L を λ/NA で規格化した値が1.2以下である。（本実施例では0.87）

5 （その他の望ましい実施形態）

第1及び第2の実施形態で現像処理後のレジストパターンを酸化処理することでパターン寸法を細く加工する例を示した。また、第3の実施形態で、現像処理前のレジストパターンを酸化処理することでパターン寸法を細く加工する例、現像処理後のレジストパターンを酸化処理・さらに現像処理することでパターン寸法を細く加工する例を示した。

酸化処理方法として、第1の実施形態では超臨界水もしくは亜臨界水をレジストに接触させる方法、第2の実施形態では水に光を照射しラジカルを発生させレジストに接触させる方法、第3の実施形態では酸化性液体をレジストに接触させる方法を示した。これらの処理のシーケンスおよび酸化処理方法の組み合わせは任意に選ぶことが可能である。

なお、第2及び第3の実施形態における、スリミング処理及び表層改質処理に用いられる活性化した水として、酸化性液体を用いることができる。酸化性液体としては、オゾン、酸素、過酸化水素を溶解させた純水を用いることができる。

スリミング処理及び表層改質処理では、レジストパターンの表面を酸化して5nm以上の酸化層を形成する。5nm以上の酸化層を形成するためには、レジストパターンに純水に1ppmのオゾンを溶解させたオゾン水の場合では10秒以上接触させることが好ましい。酸化層の厚さは、オゾン水を処理した場合と、そうでない場合とで、それぞれの処理後に現像処理を行ったときに、溶解しないレジストの領域（ポジ型レジストの場合は未露光部）の膜厚差を計測すればわかる。

25 本発明で示した3通りの酸化処理方法の酸化力を比較すると、酸化性液体をレジストに接触させる方法の酸化力が比較的弱い。そのほかの2つの方法は酸化力が強いため、どのようなレジストに対しても効果がある。酸化力が比較的弱い酸化性液体をレジストに接触させる方法は、比較的弱い酸化力でも酸化されるノボラック樹脂で構成されるi線レジストやポリヒドロキシスチレン樹脂で構成され

るK r Fレジストでは有効であるが、強い酸化力でないと酸化されない脂環式樹脂（アクリル系、コマ系、ハイブリッド系樹脂）で構成されるA r Fレジストでは効果が十分ではない。レジスト樹脂の酸化に必要な酸化力を有する酸化方法を選べばよい。

5 （第4の実施形態）

本発明の第4の実施形態に係わる半導体装置の製造方法、及び基板処理装置について図28、図29A～29Dを参照して説明する。図28は、本発明の第4の実施形態に係る半導体装置の製造方法を示すフローチャートである。また、図29A～29Dは、本発明の第4の実施形態に係わる半導体装置の製造方法を示す断面図である。

10 まず、図29Aに示すように、被処理基板301上に100nmの孤立残しレジストパターン（樹脂膜のパターン）302を形成する（ステップS401）。なお、被処理基板301は半導体装置の製造途中のウエハである。より具体的には、レジストパターン302をマスクに被処理基板301をエッチングし、MO
15 Sトランジスタのゲート電極パターンを形成する。

 レジストパターン302の形成過程を以下に説明する。被処理基板301上に反射防止膜（膜厚50nm）、化学増幅型レジスト（膜厚300nm）を塗布し、ArFエキシマレーザーを用い、露光用レチクルを介しゲート加工用パターンを縮小投影露光する。該基板を120℃で90秒間熱処理した後、60秒間アルカリ
20 現像液を供給して、レジスト膜を現像する。所定時間経過後、純水を供給し、反応の停止および洗浄を行う。

 この被処理基板301及びレジストパターン302を具備するウエハ300を図30に示す基板処理装置400に搬送する（ステップS402）。図30は、本発明の第4の実施形態に係わる基板処理装置の構成を示す図である。図30に示すように、基板処理装置400は、チャンバー401内に被処理基板301を保持する基板保持部402が設けられている。基板保持手段402は、ウエハ300の温度を調整するために、ペルチェ素子を用いた冷却機能（水冷機能でも良い）を持っている。照射部410を具備する。照射部410は、水が吸収する172nmの光をウエハ300主面に対して照射する。照射部410は、移動手段

403によってウエハ300主面上を走査可能である。

チャンバー401内に、ウエハ300主面に対向して、被処理基板に洗浄液（純水）を供給する洗浄液供給部404が設けられている。また、ウエハ300主面に対向して、ウエハ300主面を乾燥させる乾燥機405が設けられている。

5 洗浄液供給部404及び乾燥機405は、移動手段406によってウエハ300主面上を走査可能である。

チャンバー401内に窒素（ N_2 ）ガス、酸素（ O_2 ）ガスを導入するガス供給器420がチャンバー401に接続されている。ガス供給器420は、MFC（マスフローコントローラ）421a～421cが、バブラー422を具備する。
10 チャンバー401内を排気する排気部430が配管を介してチャンバーに接続されている。また、MFC421a～421cの流量をそれぞれ制御するMFC制御部423が設けられている。

照射部410の構成を図31A、31Bを参照して説明する。図31A、31Bは、図30に示した基板処理装置の照射部の構成を示す図である。図31Aは走査方向から見た図であり、図31Bは走査方向に直交する方向の断面図である。
15

図31A、31Bに示すように、ランプハウス411内に、走査方向に直交する方向に沿って、複数のランプ412が配列されている。ランプ412としては、波長172nmの光を発光するエキシマランプを用いた。ランプハウス411のウエハに対向する側には、石英ガラス（透明板）413が設置されている。ランプ412には、電力入力部415から電力が入力される。電力入力部415は各ランプ412に独立に電力を供給し、それぞれのランプ412の照度を調整することができる。
20

ランプハウス411内に、ランプ412から発した光を効率よくウエハ側に照射するために、リフレクタ416が設けられている。また、ランプ412と石英ガラス413との間に、照度むらを少なくする拡散板417が設置されている。
25

ランプとして、複数のランプ412を用いたのはそれぞれのランプへの入力電力を調整して照度の均一性をあげるためで、分割しなくても均一であれば、分割したランプを用いる必要はない。

次に、図30に示した基板処理装置を用いた処理について説明する。ウエハ300は、図示されないキャリアステーションから基板搬送系により装置400の基板保持手段402に搬送されて保持される。ウエハ300を基板保持手段402に搭載後、チャンバー内の雰囲気はガス供給器420及び排気部430により置換される。ここでは、MFC制御部423が、MFC421a、421bを制御することにより、チャンバー401内を窒素と酸素との雰囲気に置換した。なお、酸素の濃度が1%となるようにした。

次いで、レジストパターン302の表面を親水化処理し、レジストパターンの水に対する接触角度を大きくする（ステップS403）。ここで、親水化処理を行ったのは、レジストパターン302の純水に対する接触角が50°であり、後に水の吸着膜を形成するのが困難である為である。レジストパターンの親水性が高い場合、この親水化処理は不要である。

親水化処理について説明する。前述した窒素と酸素との混合雰囲気下で、被処理基板全面に照射部410から172nmの光を照射する。172nm光の照射により、酸素からオゾンが生成される。生成されたオゾンとレジストパターン302とが反応し、レジストパターン302表面が親水化される。所定時間親水化処理を行った後、照射部410からの光照射を停止する。

次いで、ガス供給器420から湿度80%の窒素ガスをチャンバー401内に供給する。湿度の調整について説明する、純水が蓄えられたバブラー422を経由させた窒素ガスと、純粋な窒素ガスとを混合させた混合ガスの湿度を図示されない湿度計で測定する。測定された湿度に応じて、MFC制御部423がMFC421b、421cを制御して、二つの窒素ガスの混合比を変化させることにより行う。図29Bに示すように、水蒸気311によりレジストパターン302表面に水の吸着膜312を形成する（ステップS404）。この時の水の吸着膜312の厚さは数 μ m程度であった。

次いで、図29Cに示すように、レジストパターン302の表面に吸着膜312が形成された状態で、照射部410から172nmの光320を照射し、レジストパターン302のスリミング処理を行う（ステップS405）。図32は、水の吸収係数の波長依存性を示す特性図である。図32に示すように、水は17

2 nmの光に対して大きな吸収係数を持つ。よって、172 nmの光320の照射により、吸着膜312及び水蒸気311からOHラジカルやOラジカルのラジカル分子／原子313が光励起により生成される。ラジカル分子／原子313とレジストパターン302が反応し、反応生成物303が形成され、レジストパターン302が細る。

なお、照射部410からの光320の照射は、図33に示すように、ランプ412を点灯した状態で照射部410をウエハ300主面上の一端から他端に走査させることで行った。本実施形態では、光320が照射される時間（スリミング処理時間）が10秒間になるよう、照射部410の走査速度を調整した。

本実施形態では、ランプ412の出力を100 mW/cm²、石英ガラス413と被処理基板との距離20 mmで行った。このとき基板は基板保持部402を介してウエハ300が50℃以下になるように冷却を行った。このとき石英ガラスと被処理基板間に供給した雰囲気湿度は常に80%となるように調整している。湿度の制御は、レジスト膜表面の吸着水の乾燥防止、スリミング中のレジスト膜表面に対する水分の供給を目的にしている。反応生成物303はアルコール的な性質（アルコール性OH基を有するもの）であり、低融点化して流動現象が生じやすい。反応生成物303の流動が生じないように、基板保持手段402によりウエハ300を冷却する。

所定のスリミング処理終了後、図29Dに示すように、洗浄液供給部404をウエハ300上を走査させて純水を供給しウエハ300を洗浄する（ステップS406）。更に乾燥機405をウエハ300上で走査させて、ウエハ300表面に残存する水滴を除去する（吸着水はレジスト膜表面に保持）。

これら一連の操作により得られたスリミングレート（レジストパターンが細る速度）は2 nm/sでスリミング量は20 nmであった。これら一連の処理により、現像直後に100 nmあったゲート加工用レジストパターンが80 nmまで細くなった。

更にステップS404からステップS406を繰り返し行い（ステップS405は10秒）、レジストパターン302を60 nmまで細らせた。2回に分けてステップS404からS407までの処理を行ったのは、照射に用いた172 n

mの光が反応生成物303内で減衰するためレジストパターン302の表面で反応が生じないことによる。また、OHラジカルの高反応性のため、レジストパターン302表面で殆どのラジカルが反応してしまうことにもよる。

5 上述のように作成したレジストパターン302をマスクに加工して作成したゲートを用いたデバイスは本処理を行わずに用いたゲート寸法より非常に微細に加工できたため、優れた応答性を得ることができた。

本実施形態により、レジストパターンを効率よく細らせることができ、この技術を用いて作成したデバイスも従来技術で作成したもの比較し優れた応答性を得ることができた。

10 本実施形態では水が吸収する光の照射に、172nmの光を基板全面に照射するエキシマランプ光源を用いたがこれに限るものではない。スリット状、又はスポット状に照射する光源であっても良い。必要とする加工均一性や処理時間により適時変更しても良い。なお、これらいずれの場合においても照射領域の被処理基板を冷却することは必要である。また、光源にエキシマランプ以外に低圧水銀
15 ランプなどを用いても良い。

被処理膜（レジストパターン）も上述の組成には限らない。本実施形態に用いたレジストとしてArFに反応性を有する化学増幅型レジストを用いたがこれに限るものではなく、他の脂環式樹脂（アクリル系、コマ系、ハイブリッド系樹脂）を用いた場合でも同等の効果が得られた。この他に紫外光照射により生じたOH
20 ラジカルが付加反応でアルコール性OH基が生じるものであれば如何なるものにも適用できる。また、芳香族化合物を有する樹脂に対しても有効でノボラック樹脂を持つI線、G線レジストやポリビニルフェノール骨格を持つ樹脂で構成されるKrFレジストや電子線露光用レジスト、軟X線（EUV）露光用レジストなどについても効果を確認できた。なお、芳香族化合物を有する樹脂を用いた
25 場合にはアルカリ水、例えばTMAH（テトラメチルアンモニウムオキシド）溶液やKOH溶液を用いたほうが、より高いスリミングレートを得ることができた。

なお、乾燥に、超臨界状態の炭酸水を用いるとパターン倒れのない良好な加工が可能である。高圧チャンバーに被処理基板を移し、スリミング処理後の被処理

基板主面の純水を先ず炭酸が可溶なアルコールに先ず置換する。更にこのアルコールを液体 CO_2 で置換する。液体 CO_2 状態からの乾燥は 35°C 、 1.0Mpa として超臨界状態の CO_2 の状態を変化させたのち、チャンバーの圧力を徐々に下げて CO_2 を気化させて除去する。

- 5 本実施形態においてスリミング処理後に純水、過酸化水素水またはアルコールによる洗浄を実施した場合レジストパターン表面にウェット処理の際に生じた膨潤層が凝縮して生じた凹凸が顕著に見られる場合がある。このような場合には、最後に 172nm の光を酸素またはオゾン雰囲気下でレジストパターン表面に照射すると良い。膨潤層は言わば反応中間生成物であり、前述の処理を行うことで
- 10 選択的に剥離することができる。その結果凹凸の少ないパターン表面を形成でき、デバイスの信頼性をより一層高めることができる。

- 次に本発明の作用について説明する。水に 200nm 以下の波長の光を照射すると、 OH ラジカルや O ラジカルが生成される。 OH ラジカル、 O ラジカルは酸化性が非常に強く、有機物であるレジストは酸化分解される。従って、被処理基
- 15 板上に水の液膜を形成した状態で、光を照射し、 OH ラジカル、 O ラジカルをレジストと作用させることで、レジストが分解し、レジストパターンの残し寸法の減少（スリミング）が生じる。また、照射量、照射時間、水の液厚を適切な値に設定することで、反応量を制御することができるため、スリミング量の制御が可能である。また、均一な酸化分解反応が緩やかに起こるため、ラインエッジラフ
- 20 ネスの低減も可能である。本実施形態では、ラジカル源として水を用いているが、過酸化水素水でも同様の効果が得られる。過酸化水素水を用いた場合には 300nm 以下の波長の光を照射すると良い。また、これらのラジカル源として水のかわりに、酸素水やオゾン水を用いることも有効である。

- 本実施形態ではレジストパターン表面を親水化するのに 172nm 光を用いた
- 25 がこれに限るものではない。また、純水にオゾン（ O_3 ）を溶解させたオゾン水をレジスト膜表面に供給しても同様の親水化の効果を得ることができる。オゾン水は現像後のパーティクル除去する機能も具備するため、現像のリンス工程でオゾン水を用い、予め親水化しておいても良い。また、酸素やオゾンを含む雰囲気
- に被処理基板を載置し、光励起して O ラジカルを生成して、スリミング処理を行

っても良い。また、図 3 4 に、酸素及びオゾンの吸収係数の波長依存性を示す。また、オゾン水の場合、図 3 2 及び図 3 4 に示す特性図から、オゾンと水との両方の吸収係数が高い波長を選択して、スリミング処理を行うことが好ましい。オゾン又は酸素を含む雰囲気中では、図 3 4 に示す特性図から、吸収係数が高い波長を選択して、スリミング処理を行う。

本実施形態では、スリミングするパターンとして、レジストパターンの例を示したが、本方法の用途はこれに限るものではない。

光照射により活性化した水でパターン寸法が細くなるパターンであればこれに限らない。樹脂系の絶縁膜のスリミング処理にも用いることができる。また、絶縁膜等の樹脂膜表面の酸化・改質処理等に用いることができる。また、シリコン窒化膜パターンも寸法が細くなるので、本方法によりパターンを形成することが可能である。また、表面に酸化膜を形成する場合にも勿論使用できる。

レジストパターンに不良が生じた際のレジスト膜除去（再生）にも用いることができる。この場合は処理時間をレジストパターンが幅方向に消失する条件で行うと良い。大きいパターンが存在するときには、反応生成物を除去して繰り返し上述の処理を行えばよい。

（第 5 の実施形態）

本実施形態は、第 4 の実施形態と異なる基板処理装置を用いて、スリミング処理を行う。図 3 5 は、本発明の第 5 の実施形態に係わる基板処理装置の概略構成を示す図である。図 3 5 において、図 3 0 に示した装置と同一な部位には同一符号を付し、その詳細な説明を省略する。

図 3 5 に示すように、ウェハ 3 0 0 は基板保持手段 4 0 2 の下面に保持され、ウェハ 3 0 0 主面（レジストパターン形成面）は下方を向いている。また、照射部 4 1 0 の石英ガラス 4 1 3 は上方に向けられている。また、ランプ 4 1 2 は水が吸収する 2 2 2 nm の光を発光するエキシマランプ光を用いている。なお、バブラー 4 2 2 内には純水ではなく、濃度 5 % の過酸化水素水が蓄えられている。

図 3 5、図 3 6 A ～ 3 6 C を参照して、本実施形態の基板処理を説明する。図 3 6 A ～ 3 6 C は、本発明の第 5 の実施形態に係わる基板処理方法を示す断面図である。

まず、第４の実施形態と同様に、図２８Ａに示したレジストパターン３０２を形成する（Ｓ４０１）。次いで、図３５に示した基板処理装置内に搬送する（ステップＳ４０２）。ウエハ３００主面は下方に向いた状態である。

5 次いで、ガス供給器４２０から過酸化水素水の蒸気と窒素ガスとの混合ガスをチャンバー４０１内に供給する。混合ガスの湿度は、８０％に設定する。図３６Ａに示すように、過酸化水素水の蒸気３３１によりレジストパターン３０２表面に過酸化水素水の吸着膜３３２を形成する（ステップＳ４０４）。

10 この状態で、図３７に示すように、２２２ｎｍの光をウエハ３００主面上に照射しながら、照射部４１０をウエハ３００主面上で走査させる。ランプ４１２の出力を５０ｍＷ／ｃｍ^２、照射部４１０のスキャン速度を２ｍｍ／ｓｅｃ、石英ガラス４１３とウエハ３００との距離１ｍｍを設定した。スキャン速度を２ｍｍ／ｓｅｃ、且つ照射部４１０から照射された光のウエハ３００主面上での形状は、走査方向で４０ｍｍである。従って、レジストパターンに対して光が照射される時間（スリミング処理時間）は、２０秒である。基板保持部４０２により、ウエハ３００の温度が１００℃になるように温調した。過酸化水素水の吸収係数の波長依存性を図３８に示す。図３８に示すように、過酸化水素水の吸収係数は、波長２２２ｎｍに対して大きな吸収係数を持っている。よって、２２２ｎｍの光の照射により、光励起により過酸化水素水からＯＨラジカル、Ｏラジカルが生成される。

20 図３６Ｂに示すように、光３４０の照射により、蒸気３３１及び吸着膜３３２から活性なラジカル分子／原子３１３が発生する。ラジカル分子／原子３１３とレジストパターン３０２表面が反応して、レジストパターン３０２の幅が細る。反応により反応生成物３０３が形成される。

25 反応生成物３０３は、ウエハ３００の温度が１００℃に設定されているため、流動現象が生じる。流動した反応生成物３０３はパターン３０２先端に移動する。反応生成物は表面張力が小さく、先端に移動しても凝集せずにツララ状になる。レジストパターン３０２先端はツララ状の反応生成物３０３により保護されるため、厚さ方向のエッチングが抑制される。

スリミングの後、レジストパターン３０２表面を水洗することでツララ状の反

応生成物は溶解し、図36Cに示すように、所望のパターンを得ることができる。

このときのスリミングレート（レジストパターンが細る速度）は 3 nm/s でスリミング量は 60 nm であった。これら一連の処理により、現像直後に 100 nm あったゲート加工用レジストパターンを 40 nm まで細くできた。

上述の方法で得られたレジストパターンは、スリミング時に幅方向に異方性エッチングされているため、後のエッチング工程に対して、加工に十分な耐え得る膜厚を確保できる。

このように作成したレジストパターンをマスクに加工して作成したゲートを用いたデバイスは本処理を行わずに用いたゲート寸法より非常に微細に加工できたため、優れた応答性を得ることができた。

本実施形態によれば、レジストパターンを効率よく細らせることができ、この技術を用いて作成したデバイスも従来技術で作成したもの比較し優れた応答性を得ることができる。

なお、本実施形態に用いたレジストとしてArFに反応性を有する化学増幅型レジストを用いたがこれに限らず、他の脂環式樹脂（アクリル系、コマ系、ハイブリッド系樹脂）に対しても同等の効果が得られた。この他に紫外光照射により生じたOHラジカルが付加反応でアルコール性OH基が生じるものであれば如何なるのものにも適用できる。また、芳香族化合物を有する樹脂に対しても有効でノボラック樹脂を持つI線、G線レジストやポリビニルフェノール骨格を持つ樹脂で構成されるKrFレジストや電子線露光用レジスト、軟X線（EUV）露光用レジストなどについても効果を確認できた。なお、芳香族化合物を有する樹脂を用いた場合にはアルカリ水、例えばTMAH（テトラメチルアンモニウムオキサイド）溶液やKOH溶液を用いたほうが、より高いスリミングレートを得ることができた。

本実施形態ではOHラジカルを生じる物質として過酸化水素水を用いたがこれに限るものではなく、純水を用いて、 200 nm 以下の光を照射しても同様の効果を得ることができる。また、濃度もこれに限るものでなく、 1 ppm から 30% までの濃度範囲でスリミング効果を確認できた。基板の温度調整については過

酸化水素水を用いた場合には30～50℃の範囲で、純水を用いた場合には30～90℃程の範囲で行うのが望ましい。

本実施形態の場合、スリミングの後に被処理基板をレジストパターンが流動を生じない状態まで加熱して反応生成物を気化させて除去することもできる。また、スリミング処理中であっても導入する気体を加熱してレジスト表面の温度を高めて、ツララを形成しつつ、その一部を気化しても良い。

勿論、水洗による除去も可能である。水洗を行った際の乾燥には、超臨界炭酸水を用いるとパターン倒れのない良好な加工が可能である。高圧チャンバーに被処理基板を移し、スリミング処理後の被処理基板主面の純水を先ず炭酸が可溶なアルコールに先ず置換する。更にこのアルコールを液体CO₂で置換する。液体CO₂状態からの乾燥は35℃、10Mpaとして超臨界状態のCO₂の状態を変化させたのち、チャンバーの圧力を徐々に下げてCO₂を気化させて除去する。

本実施形態において、スリミング後に純水、過酸化水素水またはアルコールによる洗浄を実施した場合レジストパターン表面にウェット処理の際に生じた膨潤層が凝縮して生じた凹凸が顕著に見られる場合がある。このような場合には、最後に172nmの光を酸素またはオゾン雰囲気下でレジストパターン表面に照射すると良い。膨潤層は言わば反応中間生成物であり、前述の処理を行うことで選択的に剥離することができる。その結果凹凸の少ないパターン表面を形成でき、デバイスの信頼性をより一層高めることができる。

光照射により活性化した水でパターン寸法が細くなるパターンであればこれに限らない。樹脂系の絶縁膜のスリミング処理にも用いることができる。また、シリコン窒化膜パターンも寸法が細くなるので、本方法によりパターンを形成することが可能である。

本実施形態では、スリミングするパターンとして、レジストパターンの例を示したが、本発明の用途はこれに限るものではない。レジストパターンに不良が生じた際のレジスト膜除去（再生）にも用いることができる。この場合は処理時間をレジストパターンが幅方向に消失条件で行うと良い。大きいパターンが存在するときには、反応生成物を除去して繰り返し上述の処理を行えばよい。

(第6の実施形態)

5 先ず、本実施形態のスリミング処理に用いる基板処理装置の構成を図39を参照して説明する。なお、図30と同一な部位には同一符号を付し、詳細な説明を省略する。なお、ガス供給器420の構成は、図30に示した装置のガス導入器と同様である。

10 ウエハ300主面を下向きにして保持する保持具242がチャンバー401内に設けられている。保持具は242は、例えば真空チャックによりウエハ300を保持する。また、保持具242は、ウエハ300の温度を調整する温調機能を有する。ウエハ300主面に対向して、照射部450が設けられている。照射部450は、ランプハウス451、172nmの光を発光するXe₂エキシマランプ452、石英ガラス453、リフレクタ456、及び拡散板457を具備する。

次に、図39に示した装置を用いたスリミング処理について説明する。

15 先ず、第4の実施形態と同様に、図28(a)に示したレジストパターン302を形成する(S401)。

20 反射防止膜は、回転塗布法で形成される。300℃、120秒の条件で加熱を行って溶剤を揮発させ、膜厚100nmの反射防止膜を形成する。ここでは、反射防止膜として、有機系材料のものをを用いた。レジスト膜を回転塗布法で形成する。130℃、60秒の条件で加熱を行って溶剤を揮発させ、膜厚200nmのレジスト膜を形成する。レジスト膜はArF光(波長193nm)用化学増幅型ポジレジストである。次に、ArFエキシマレーザを用い、露光用レチクルを介し、ゲート加工用パターンを縮小投影露光する。該基板を熱処理し、現像装置に搬送する。現像装置では、現像液を被処理基板上に供給し、30秒間現像後、被処理基板を回転させながら純水を供給し、反応の停止および洗浄を行い、スピンド乾燥によって被処理基板を乾燥する。これらの処理を行うことで被処理基板上に100nmの孤立残しパターンを形成する。

次いで、図39に示した基板処理装置内に搬送する。ウエハ300主面は下方に向いた状態である。

次に、現像まで終了した被処理基板は、搬送ロボットによりチャンバー内に搬

送され、光照射によるゲート用のレジストパターンのスリミング処理を行う。

ガス供給器 4 2 0 から 2 3℃、湿度 7 0 % の純水を含む窒素ガスを供給する。窒素ガスの湿度調整は、導入する窒素ガスの温度より高温に加熱された純水が蓄えられたバブラーに窒素ガスの一部を経由させ、純粋な窒素とバブラーにより水分を混入した後、ガスの温度を 2 3℃ に調整することで行った。

次いで、照射部 4 5 0 から光を照射するウエハ 3 0 0 に対して光を照射し、スリミング処理を行う。ランプ 4 5 2 の出力を 5 0 mW / c m²、照射時間 3 0 秒、石英ガラス 4 5 3 とウエハ 3 0 0 との距離 5 mm で行った。この時、チャンバー内の圧力が 1 9 9 9 8 . 3 P a (1 5 0 mm H g) になるように真空ポンプをバルブで制御した。

本実施形態のスリミング処理を、図 4 0 A ～ 4 0 C を参照して説明する。図 4 0 A ～ 4 0 C は、本発明の第 6 の実施形態に係わる半導体装置の製造方法を示す断面図である。

まず、図 4 0 A に示すように、チャンバー 4 0 1 中の蒸気が光の照射により、OH ラジカルや O ラジカル等のラジカル分子 / 原子 3 1 3 が生成される。ラジカル分子 / 原子 3 1 3 とレジストパターン 3 0 2 とが反応し、レジストパターン表面に反応生成物 3 0 3 が形成され、レジストパターン 3 0 2 の線幅が細る。光 3 4 0 の輻射熱により反応生成物 3 0 3 が暖められ、流動現象が生じる。図 4 0 B に示すように、レジストパターン 3 0 2 先端近傍の反応生成物 3 0 3 は、流動化によりレジストパターン 3 0 2 の先端に移動し、レジストパターン 3 0 2 の先端部での反応が抑制される。また、流動化した反応生成物 3 0 3 は蒸発し、レジストパターン 3 0 2 の側面にはレジストパターン表面が露出する。

紫外線の照射時、レジスト並びに反射防止膜の表面温度がそれぞれの熱分解温度未満になるようにランプ出力、照射時間、石英ガラスと被処理基板との距離等の照射条件、及び保持具の温調機能を制御する。

反応生成物を除去しながら、エキシマランプ照射することで未反応のレジスト表面と OH ラジカルまたは O ラジカルとの反応が促進する。

次に、搬送ロボットにより洗浄ユニットに搬送し、被処理基板の上方に配置されたリンスノズルからリンス液（例えば純水）を供給し、回転させながら基板を

30秒間洗浄ことでパターン表層にわずかに残った反応生成物は溶解し、所望のパターンを得ることができた。これら一連の処理により、100nmのゲート加工用レジストパターンを60.5nmまで細くすることができた(図40C)。この時、レジスト膜厚は197nmとほとんど膜厚の変動はなく、スリミング時に幅方向に異方性エッチングされているため、後のエッチング工程に対して、加工に十分な耐え得る膜厚を確保できる。

上述のように作成したレジストパターンをマスクに加工して作成したゲートを用いたデバイスは本処理を行わずに用いたゲート寸法より非常に微細に加工できたため、優れた応答性を得ることができた。

また、減圧下でのエキシマランプの照射処理から洗浄処理までのこれら一連の処理を複数回行うこともスリミングには有効である。加えて、複数回行う場合には、各一連の処理終了後にレジストパターンの寸法を計測することが有効である。レジストパターン寸法を計測することで、反応量を知ることができる。反応量に応じて、光照射部の照射量、照射時間、石英ガラスと被処理基板との距離、チャンバー内の湿度や酸素濃度等の照射条件をかえて、所望の反応量になるように制御すればよい。

本実施形態ではチャンバー内の圧力を19998.3Pa(150mmHg)で行ったが、これに限定されずレジストパターンを細らせるのに十分なだけのOHラジカルやOラジカルを生成する湿度や酸素濃度を確保できる圧力で行えば良い。

また、本実施形態では本実施形態ではバブラーに窒素ガスの一部を経由させ、純粋な窒素とバブラーにより水分を混入した後にチャンバー内に導入しているが、チャンバー内の雰囲気はこれに限らず、大気にオゾンガスや過酸化水素ガス等を混合したガスをチャンバー内に導入しても良い。

過酸化水素ガスはOHラジカルやOラジカルを生成することが可能である。特に、過酸化水素ガスは一分子から二分子OHラジカルを生成できる。一方、オゾンもまたOラジカルを発生するため、スリミング反応が可能である。

また、エキシマランプの波長はOHラジカルまたは/及びOラジカルが生成すればいかなる波長でも良い。またランプの出力、照射時間、窓材から試料までの

距離もここに記したのは一例に過ぎず、反応が生じることが確認できればいかなる値に設定しても良い。また、窓材は CaF_2 でも良い。

なお、本実施形態では、レジストパターンの形成面を下向きにしてスリミング処理を行ったが、レジストパターンの形成面を上向きにして処理を行っても良い。
5 光照射により活性化した水でパターン寸法が細くなるパターンであればこれに限らない。樹脂系の絶縁膜のスリミング処理にも用いることができる。また、シリコン窒化膜パターンも寸法が細くなるので、本方法によりパターンを形成することが可能である。

(第7の実施形態)

10 本実施形態では、第4～第6の実施形態と同様に、レジストパターン形成後にエキシマランプを照射することでレジストパターンをスリミング処理する例を説明する。

第6の実施形態と同様な条件で、レジストパターンを形成する。

次に、被処理基板を、搬送ロボットにより図39に示した基板処理装置のチャン
15 ンバー401内に搬送する。ウェハ300は、主面（レジストパターン形成面）を下に向けて保持する。

以下の手順を図41A～41Dを参照し説明する。図41A～41Dは、本発明の第7の実施形態に係わる半導体装置の製造工程を示す断面図である。

次いで、ガス供給手段から23℃、湿度70%の純水を含む窒素ガスを供給す
20 る。窒素ガスによる湿度調整は、導入する窒素ガスの温度より高温に加熱された純水が蓄えられたバブラーに窒素ガスの一部を経由させ、純粋な窒素ガスにバブラーにより蒸気を混入して行った。なお、チャンバー401の圧力を大気圧にする。被処理基板の温度が0℃になるように温調する。図41Aに示すように、レジストパターン302表面では導入された水分が温度差で結露し、レジストパ
25 ーン表面に水の吸着膜332が形成される。

照射部450から光340を照射し、活性なOHラジカルやOラジカルを発生させ、発生したラジカルによるレジストパターンのスリミング処理を行う。本実施形態では波長172nmの Xe_2 エキシマランプ光を照射した。ランプ出力50mW/cm²、照射時間20秒、石英ガラスと被処理基板との距離5mmで行

った。

エキシマランプ照射時には水の吸着膜 332 から OH ラジカルまたは O ラジカルが生成され、レジストパターンとラジカルとの反応が進行する。一方、光照射による反応熱によってパターン表面の温度は上昇するため、反応生成物 303 の流動性が増し、ツララ状になる (図 41B)。レジストパターン 302 先端はツララ状の反応生成物 303 により保護されたため、厚さ方向のエッチングが抑制される。

次に、光の照射を一旦停止し、ウェハ 300 を 50℃ に加熱した状態でチャンバー内の圧力を 19998.3 Pa (150 mmHg) まで減圧する。図 41C に示すように、減圧下で被処理基板 301 を加熱することで、ツララ状の反応生成物 303 は蒸発、未反応のレジストがレジストパターン 302 表層に現れる。この時、レジストパターン 302 先端の反応生成物 303 が除去されないように、処理時間を調整する。

被処理基板 301 の冷却処理→エキシマランプの照射処理→減圧下での被処理基板加熱処理、の一連の処理を繰り返し行うことで反応生成物 303 を除去し、未反応のレジスト表面と OH ラジカルまたは O ラジカルとの反応が促進させることができる。なお、エキシマランプの輻射によってレジストの表面温度が上昇するが、この表面温度がレジスト並びに反射防止膜の熱分解温度未満になるようにランプ出力、照射時間、石英ガラスと被処理基板との距離等の照射条件を制御する。

次に、搬送ロボットにより洗浄ユニットに搬送し、被処理基板の上方に配置されたリンスノズルからリンス液 (例えば純水) を供給し、回転させながら基板を 30 秒間洗浄することでパターン表層にわずかに残った反応生成物 303 は溶解し、所望のパターンを得ることができた (図 41D)。これら一連の処理により、100 nm のゲート加工用レジストパターンの寸法を 50 nm まで細くすることができた。この時、レジスト膜厚は 197.5 nm とほとんど膜厚の変動はなく、スリミング時に幅方向に異方性エッチングされているため、後のエッチング工程に対して、加工に十分な耐え得る膜厚を確保できる。

上述のように作成したレジストパターンをマスクに加工して作成したゲートを

用いたデバイスは本処理を行わずに用いたゲート寸法より非常に微細に加工できたため、優れた応答性を得ることができた。

本実施形態では、被処理基板を冷却することで水分子をレジスト表面に吸着させ、減圧下で被処理基板を加熱することで反応生成物をレジストパターン表面から除去させたが、OHラジカルまたはOラジカルとレジストパターン表層との反応を促進させる方法はこれに限らない。被処理基板の温度は一定に保持した状態で、チャンバー内の圧力を上げることで水分子をレジストパターン表面に吸着させ、次いでエキシマランプ照射後、今度はチャンバー内を減圧にすることでOHラジカルまたはOラジカルによって生じた反応生成物を気化させることができ、エキシマランプの照射前後でチャンバー内の圧力を制御することでもレジストパターンを細く加工することができる。

エキシマランプの波長はOHラジカルまたは／及びOラジカルが生成すればいかなる波長でも良い。またランプの出力、照射時間、窓材から試料までの距離もここに記したのは一例に過ぎず、反応が生じることが確認できればいかなる値に設定しても良い。また、窓材はCaF₂でも良い。

また、被処理基板の冷却処理から洗浄処理までのこれら一連の処理を複数回行うこともスリミングには有効である。加えて、複数回行う場合には、実施形態1同様に各一連の処理終了後にレジストパターンの寸法を計測することが有効である。

また、本実施形態ではバブラーに窒素ガスの一部を経由させ、純粋な窒素とバブラーにより水蒸気を混入した後にチャンバー内に導入しているが、実施形態1同様にチャンバー内の雰囲気はこれに限らず、大気にオゾンガスや過酸化水素ガス等を混合したガスをチャンバー内に導入しても良い。

Additional advantages and modifications will readily occur to those skilled in the art. Therefore, the invention in its broader aspects is not limited to the specific details and representative embodiments shown and described herein. Accordingly, various modifications may be made without departing from the spirit or scope of the general

inventive concept as defined by the appended claims and their equivalents.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. 基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、
前記感光性樹脂膜を露光する工程と、
前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程と、
5 前記パターンに活性化した水を接触させることによって、前記パターンの表層を除去するスリミング処理を行う工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。
2. 前記活性化した水として、超臨界水もしくは亜臨界水を用いることを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。
10
3. 前記活性化した水は、水に光を照射して生成された原子又は分子のラジカルを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。
4. 前記光は、250 nm以下の波長を含むことを特徴とする請求項 3 記載のパターン形成方法。
5. 前記活性化した水は、気体分子を溶解させた水に光を照射して生成されたラジカルを含むことを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。
15
6. 前記気体分子として過酸化水素が選ばれた場合、前記光は300 nm以下の波長を含むことを特徴とする請求項 5 記載のパターン形成方法。
7. 前記気体分子として酸素又はオゾンが選ばれた場合、前記光は250 nm
20 m以下の波長を含むことを特徴とする請求項 5 記載のパターン形成方法。
8. 前記活性化した水は純水にオゾン溶解させたオゾン水であり、前記オゾン水により前記パターンの表面を5 nm以上酸化することを特徴とする請求項 1 に記載のパターン形成方法。
9. 前記スリミング処理を行う前に、前記パターンの寸法を計測し、計測結果に基づいて、前記スリミング処理の条件を決定することを特徴とする請求項 1
25 に記載のパターン形成方法。
10. 前記パターン寸法の計測は、前記基板の測定領域に測定光を照射し、測定領域からの回折光強度、または回折光強度の波長分散、または回折光の偏光情報の波長分散のいずれかに基づいて行うことを特徴とする請求項 9 に記載のパ

ターン形成方法。

1 1. 前記スリミング処理の後、前記パターンに前記活性化した水を接触させることによって、前記パターンの表層を除去する再スリミング処理を1回以上行うことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

5 1 2. 前記再スリミング処理の前に、前記パターンの寸法を計測することを特徴とする請求項12に記載のパターン形成方法。

1 3. 前記パターン寸法の計測は、前記基板の測定領域に測定光を照射し、測定領域からの回折光強度、または回折光強度の波長分散、または回折光の偏光情報の波長分散のいずれかに基づいて行うことを特徴とする請求項12に記載の
10 パターン形成方法。

1 4. 計測されたパターンの寸法の計測結果に基づいて、再スリミング処理の条件を決定することを特徴とする請求項13記載のパターン形成方法。

1 5. 計測されたパターンの寸法が所望の寸法になった時点で、該再スリミング処理を止めることを特徴とする請求項13記載のパターン形成方法。

15 1 6. 前記スリミング処理と共に、前記パターンの寸法の計測を行い、計測された寸法が所望の寸法になった時点で、該スリミング処理を停止させることを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

1 7. 前記パターンの形成後、

前記現像液が供給された基板上に洗浄液を供給し、前記基板上に洗浄液が残った状態で前記スリミング処理を行うことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。
20

1 8. 前記パターンの形成後、

前記現像液が供給された基板上に洗浄液を供給し、前記基板上に洗浄液が除去された状態で前記スリミング処理を行うことを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。
25

1 9. 前記スリミング処理の後、

超臨界状態の二酸化炭素を前記基板上に供給して、前記基板上の水を溶解させる工程と、

超臨界状態の二酸化炭素を液体状態を経ずに気体状態となるように圧力、温度

を変化させつつ、前記基板を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする請求項 1 記載のパターン形成方法。

20. 前記スリミング処理の後、

前記活性化した水が気化しないように圧力、温度を変化させつつ水を超臨界状態にする工程と、

超臨界状態の水が液体状態を経ずに気体状態となるように圧力、温度を変化させつつ、前記基板を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする請求項 1 記載のパターン形成方法。

21. 基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、

前記感光性樹脂膜を露光する工程と、

前記感光性樹脂膜に活性化した水を接触させて前記感光性樹脂膜表層を改質する工程と、

前記パターンに現像液を供給して、前記パターンの表層を除去する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

22. 前記活性化した水として、超臨界水もしくは亜臨界水を用いることを特徴とする請求項 21 に記載のパターン形成方法。

23. 前記活性化した水は、水に光を照射して生成された原子又は分子のラジカルを含むことを特徴とする請求項 21 に記載のパターン形成方法。

24. 前記光は、250 nm以下の波長を含むことを特徴とする請求項 23 記載のパターン形成方法。

25. 前記活性化した水は、気体分子を溶解させた水に光を照射して生成されたラジカルを含むことを特徴とする請求項 21 の何れかに記載のパターン形成方法。

26. 前記気体分子として過酸化水素が選ばれた場合、前記光は300 nm以下の波長を含むことを特徴とする請求項 25 記載のパターン形成方法。

27. 前記気体分子として酸素又はオゾンが選ばれた場合、前記光は250 nm以下の波長を含むことを特徴とする請求項 25 記載のパターン形成方法。

28. 前記活性化した水は純水にオゾンを溶解させたオゾン水であり、前記オゾン水により前記パターンの表面を5 nm以上酸化することを特徴とする請求

項 2 1 に記載のパターン形成方法。

2 9. 前記パターンを表層を除去する工程の後、

5 前記パターンに前記活性化した水を接触させて前記パターン表層を改質する再改質処理と、再改質されたパターンに現像液を供給して前記パターンの表層を除去する再現像処理との一連の処理を 1 回以上行うことを特徴とする請求項 2 1 に記載のパターン形成方法。

3 0. 前記再改質処理前に、前記パターンの寸法を計測することを特徴とする請求項 2 9 に記載のパターン形成方法。

10 3 1. 計測されたパターンの寸法に基づいて、前記再改質処理と再現像処理との条件を決定することを特徴とする請求項 3 0 に記載のパターン形成方法。

3 2. 前記パターン寸法の計測は、前記基板の測定領域に測定光を照射し、測定領域からの回折光強度、または回折光強度の波長分散、または回折光の偏光情報の波長分散のいずれかに基づいて行うことを特徴とする請求項 3 0 の何れかに記載のパターン形成方法。

15 3 3. 基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、

前記感光性樹脂膜を露光する工程と、

前記感光性樹脂膜に活性化した水を接触させて前記感光性樹脂膜表層を改質する工程と、

20 表層が改質された前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

3 4. 前記活性化した水として、超臨界水もしくは亜臨界水を用いることを特徴とする請求項 3 3 に記載のパターン形成方法。

3 5. 前記活性化した水は、水に光を照射して生成された原子又は分子のラジカルを含むことを特徴とする請求項 3 3 に記載のパターン形成方法。

25 3 6. 前記光は、250 nm 以下の波長を含むことを特徴とする請求項 3 5 に記載のパターン形成方法。

3 7. 前記活性化した水は、気体分子を溶解させた水に光を照射して生成されたラジカルを含むことを特徴とする請求項 3 3 に記載のパターン形成方法。

3 8. 前記気体分子として過酸化水素が選ばれた場合、前記光は 300 nm

以下の波長を含むことを特徴とする請求項 3 7 記載のパターン形成方法。

3 9. 前記気体分子として酸素又はオゾンが選ばれた場合、前記光は 2 5 0 n m 以下の波長を含むことを特徴とする請求項 3 7 記載のパターン形成方法。

5 4 0. 前記活性化した水は純水にオゾン溶解させたオゾン水であり、前記オゾン水により前記パターンの表面を 5 n m 以上酸化することを特徴とする請求項 3 3 に記載のパターン形成方法。

10 4 1. 基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、
前記感光性樹脂膜を露光する工程と、
前記感光性樹脂膜に活性化した水を接触させて前記感光性樹脂膜表層を改質する工程と、

表層が改質された前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

4 2. 前記活性化した水として、超臨界水もしくは亜臨界水を用いることを特徴とする請求項 4 1 に記載のパターン形成方法。

15 4 3. 前記活性化した水は、水に光を照射して生成された原子又は分子のラジカルを含むことを特徴とする請求項 4 1 に記載のパターン形成方法。

4 4. 前記光は、2 5 0 n m 以下の波長を含むことを特徴とする請求項 4 3 記載のパターン形成方法。

20 4 5. 前記活性化した水は、気体分子を溶解させた水に光を照射して生成されたラジカルを含むことを特徴とする請求項 3 3 に記載のパターン形成方法。

4 6. 前記気体分子として過酸化水素が選ばれた場合、前記光は 3 0 0 n m 以下の波長を含むことを特徴とする請求項 4 5 記載のパターン形成方法。

4 7. 前記気体分子として酸素又はオゾンが選ばれた場合、前記光は 2 5 0 n m 以下の波長を含むことを特徴とする請求項 4 5 記載のパターン形成方法。

25 4 8. 前記活性化した水は純水にオゾン溶解させたオゾン水であり、前記オゾン水により前記パターンの表面を 5 n m 以上酸化することを特徴とする請求項 4 1 に記載のパターン形成方法。

4 9. 基板を略水平に保持する基板保持機構と、
前記基板保持機構に対向配置された透明板を含み、前記透明板を透過させて前

記基板に光を照射する光照射部と、

前記基板上に液体の膜が形成された際、前記透明板が前記液体の膜に接触するように、前記光照射部と前記基板との距離を調整する距離調整機構とを具備してなることを特徴とする基板処理装置。

5 50. 前記光照射部と前記基板保持機構とを相対的に水平移動させる移動機構を更に具備してなることを特徴とする請求項49に記載の基板処理装置。

51. 前記基板保持機構が、基板と略同径であることを特徴とする請求項49に記載の基板処理装置。

10 52. 前記基板保持機構に保持された前記基板を回転させる回転機構を更に具備することを特徴とする請求項49に記載の基板処理装置。

53. 前記距離調整機構は、前記透明板と前記基板との間の液体に対する照射光の透過率が、1%以上となるように、前記基板上面と前記透明板との距離を調整することを特徴とする請求項49に記載の基板処理装置。

15 54. 前記基板と前記光照射部との距離を測定する測定機構を更に具備し、前記距離調整機構は、前記測定機構の測定結果に基づいて前記距離を調整することを特徴とする請求項49に記載の基板処理装置。

55. 前記光照射部から照射された光の照度を検出する照度検出機構を更に具備してなることを特徴とする請求項49に記載の基板処理装置。

20 56. 検出された照度が基準値より大きい場合、前記距離調整機構は、前記基板と前記光照射部との距離を前記基準値に対応する距離より大きくすることを特徴とする請求項55に記載の基板処理装置。

57. 検出された照度が基準値より小さい場合、前記距離調整機構は、前記基板と前記光照射部との距離を前記基準値に対応する距離より小さくすることを特徴とする請求項55に記載の基板処理装置。

25 58. 前記光照射部から照射された光の照度を検出する照度検出機構を更に具備し、

検出された照度が基準値より大きい場合、前記移動機構は、前記光照射部と前記基板保持機構との相対的な移動速度を前記基準値に対応する移動速度より早くすることを特徴とする請求項50に記載の基板処理装置。

59. 前記光照射部から照射された光の照度を検出する照度検出機構を更に具備し、

5 検出された照度が基準値より小さい場合、前記移動機構は、前記光照射部と前記基板保持機構との相対的な移動速度を、前記基準値に対応する移動速度より遅くすることを特徴とする請求項50に記載の基板処理装置。

60. 前記基板上に前記液体を供給して、前記液体の膜を形成する液体供給器を更に具備してなることを特徴とする請求項49に記載の基板処理装置。

10 61. 前記基板上に前記液体を供給して、前記液体の膜を形成する液体供給器と、前記基板上の前記液体を吸引する液体吸引器とを更に具備してなることを特徴とする請求項50に記載の基板処理装置。

62. 前記距離調整機構は、前記基板上面と前記透明板との間隔を0.5mm以下にする事を特徴とする請求項60に記載の基板処理装置。

15 63. 前記移動機構は、前記光照射部及び前記液体供給器と、前記基板保持機構とを相対的に水平移動させることを特徴とする請求項60に記載の基板処理装置。

64. 前記基板保持機構に対する前記光照射部、及び液体供給器の移動方向前方側から、前記液体供給器、前期光照射部の順番に配列されていることを特徴とする請求項63に記載の基板処理装置。

20 65. 前記移動機構は、前記光照射部、液体供給器及び液体吸引器と、前記基板保持機構とを相対的に水平移動させることを特徴とする請求項61に記載の基板処理装置。

66. 前記基板保持機構に対する前記光照射部、液体供給器及び液体吸引器の移動方向前方側から、前記液体供給器、前期光照射部、前記液体吸引器の順番に配列されていることを特徴とする請求項65に記載の基板処理装置。

25 67. 前記光照射部は、複数の光源と、各光源の照度を調整する照度調整機構を具備してなることを特徴とする請求項49に記載の基板処理装置。

68. 前記光照射部は、光源からの光を分配して基板上的複数の領域に照射することを特徴とする請求項49に記載の基板処理装置。

69. 前記水平移動方向に対して直交する方向の前記光照射部の照射領域の

幅は、前記基板と略同径であることを特徴とする請求項 50 に記載の基板処理装置。

70. 前記基板に対して現像液を供給する現像液供給器を更に具備することを特徴とする請求項 49 に記載の基板処理装置。

5 71. 基板を略水平に保持する基板保持機構と、
前記基板上に液体を供給する液体供給部と、
前記基板に供給される前の液体に光を照射する光照射部と、
前記液体供給部及び光照射部と、前記基板保持機構とを相対的に水平移動させる移動機構とを具備してなることを特徴とする基板処理装置。

10 72. 前記液体供給部と前記基板との距離を調整する距離調整機構とを具備してなることを特徴とする請求項 71 に記載の基板処理装置。

73. 前記基板と前記液体供給部との距離を測定する測定機構を更に具備し、

15 前記距離調整機構は、前記測定機構の測定結果に基づいて前記距離を調整することを特徴とする請求項 72 に記載の基板処理装置。

74. 前記基板保持機構が、基板と略同径であることを特徴とする請求項 71 に記載の基板処理装置。

75. 前記基板保持機構に保持された前記基板を回転させる回転機構を更に具備することを特徴とする請求項 71 に記載の基板処理装置。

20 76. 前記光照射部から照射された光の照度を検出する照度検出機構を更に具備してなることを特徴とする請求項 71 に記載の基板処理装置。

77. 検出された照度が基準値より大きい場合、前記距離調整機構は、前記基板と前記光照射部との距離を前記基準値に対応する距離より大きくすることを特徴とする請求項 76 に記載の基板処理装置。

25 78. 検出された照度が基準値より小さい場合、前記距離調整機構は、前記基板と前記光照射部との距離を前記基準値に対応する距離より小さくすることを特徴とする請求項 76 に記載の基板処理装置。

79. 前記光照射部から照射された光の照度を検出する照度検出機構を更に具備し、

検出された照度が基準値より大きい場合、前記移動機構は、前記光照射部と前記基板保持機構との相対的な移動速度を前記基準値に対応する移動速度より早くすることを特徴とする請求項 7 1 に記載の基板処理装置。

5 80. 前記光照射部から照射された光の照度を検出する照度検出機構を更に具備し、

検出された照度が基準値より小さい場合、前記移動機構は、前記光照射部と前記基板保持機構との相対的な移動速度を、前記基準値に対応する移動速度より遅くすることを特徴とする請求項 7 1 に記載の基板処理装置。

10 81. 前記光照射部は、複数の光源と、各光源の照度を調整する照度調整機構を具備してなることを特徴とする請求項 7 1 の何れかに記載の基板処理装置。

82. 前記光照射部は、光源からの光を分配して基板上の複数の領域に照射することを特徴とする請求項 7 1 に記載の基板処理装置。

15 83. 前記水平移動方向に対して直交する方向の前記光照射部の照射領域の幅は、前記基板と略同径であることを特徴とする請求項 7 1 に記載の基板処理装置。

84. 前記基板に対して現像液を供給する現像液供給器を更に具備することを特徴とする請求項 7 1 に記載の基板処理装置。

20 85. 被処理基板の主面上に樹脂膜を形成する工程と、
前記被処理基板の主面に、紫外光が照射されてOHラジカル及び／又はOラジカルを生成する分子を含む雰囲気とを接触させる工程と、

前記被処理基板の主面に対して前記紫外光を照射する工程と、
前記紫外光により前記分子からOHラジカル及び／又はOラジカルを生成する工程と、

25 生成されたOHラジカル及び／又はOラジカルと、前記樹脂膜とを反応させ、
反応生成物を生成する工程と、

前記紫外線の照射時、生成された反応生成物が流動しない温度に被処理基板を冷却する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

86. 前記樹脂膜は所定のパターンで形成されていることを特徴とする請求項 8 5 に記載の半導体装置の製造方法。

87. 前記被処理基板主面から、前記反応生成物を除去する工程を更に含むことを特徴とする請求項86に記載の半導体装置の製造方法。

88. 前記分子が、酸素及びオゾンの何れかから一つ以上選ばれたものであることを特徴とする請求項85に記載の半導体装置の製造方法。

5 89. 前記反応生成物の除去後、前記樹脂膜をマスクに前記被処理基板をエッチングすることを特徴とする請求項87に記載の半導体装置の製造方法。

90. 前記反応生成物の除去後、被処理基板の主面に対して紫外光または電子線を照射することを特徴とする請求項87に記載の半導体装置の製造方法。

10 91. 前記反応生成物の除去は、前記被処理基板主面に対して前記反応生成物を溶解する溶液を供給する工程と、前記溶液を被処理基板主面から除去する工程とを含むことを特徴とする請求項87に記載の半導体装置の製造方法。

92. 前記溶液は、水又は過酸化水素水であることを特徴とする請求項91に記載の半導体装置の製造方法。

15 93. 前記溶液の除去後、前記被処理基板主面を乾燥させる工程を更に含むことを特徴とする請求項91に記載の半導体装置の製造方法。

94. 前記反応生成物の除去は、前記反応生成物が気化する温度まで被処理基板を加熱して行うことを特徴とする請求項87に記載の半導体装置の製造方法。

20 95. 前記被処理基板の加熱温度は、前記樹脂膜の熱分解温度未満であることを特徴とする請求項94に記載の半導体装置の製造方法。

96. 前記雰囲気との接触、前記OHラジカル及び／又はOラジカルの生成、前記反応生成物の生成、前記反応生成物の除去の一連の処理を複数回行うことを特徴とする請求項87に記載の半導体装置の製造方法。

25 97. 前記分子は蒸気状態の液体であり、前記雰囲気との接触により、前記樹脂膜の表面に前記液体を吸着させることを特徴とする請求項85に記載の半導体装置の製造方法。

98. 前記樹脂膜の表面の前記液体に対する接触角度を増加させる工程を更に含むことを特徴とする請求項97に記載の半導体装置の製造方法。

99. 前記液体が、水または過酸化水素であることを特徴とする請求項97

に記載の半導体装置の製造方法。

100. 前記雰囲気との接触は、前記被処理基板の主面が下を向いた状態で行うことを特徴とする請求項85に記載の半導体装置の製造方法。

101. 被処理基板の主面上に樹脂膜のパターンを形成する工程と、

5 前記被処理基板の主面が下方に向いた状態にする工程と、

前記被処理基板の主面に、紫外光が照射されてOHラジカル及び／又はOラジカルを生成する分子を含む雰囲気とを接触させる工程と、

前記被処理基板主面に対して前記紫外光を照射する工程と、

10 前記紫外光により前記分子からOHラジカル及び／又はOラジカルを生成する工程と、

生成されたOHラジカル及び／又はOラジカルと、前記樹脂膜とを反応させ、反応生成物を生成する工程と、

前記反応生成物を除去する工程とを含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

15 102. 前記紫外光の照射時、前記反応生成物を流動化させることを特徴とする請求項101に記載の半導体装置の製造方法。

103. 前記分子が、酸素及びオゾンの何れかから一つ以上選ばれたものであることを特徴とする請求項101に記載の半導体装置の製造方法。

20 104. 前記反応生成物の除去後、前記樹脂膜をマスクに前記被処理基板をエッチングすることを特徴とする請求項101に記載の半導体装置の製造方法。

105. 前記反応生成物の除去後、被処理基板の主面に対して紫外光または電子線を照射することを特徴とする請求項101に記載の半導体装置の製造方法。

25 106. 前記反応生成物の除去は、前記被処理基板主面に対して前記反応生成物を溶解する溶液を供給する工程と、前記溶液を被処理基板主面から除去する工程とを含むことを特徴とする請求項101に記載の半導体装置の製造方法。

107. 前記溶液は、水又は過酸化水素水であることを特徴とする請求項106に記載の半導体装置の製造方法。

108. 前記溶液の除去後、前記被処理基板主面を乾燥させる工程を更に含

むことを特徴とする請求項 106 に記載の半導体装置の製造方法。

109. 前記反応生成物の除去は、前記反応生成物が気化する温度まで被処理基板を加熱して行うことを特徴とする請求項 101 に記載の半導体装置の製造方法。

- 5 110. 前記被処理基板の加熱温度は、前記樹脂膜の熱分解温度未満であることを特徴とする請求項 109 に記載の半導体装置の製造方法。

111. 前記雰囲気との接触、前記 OH ラジカル及び／又は O ラジカルの生成、前記反応生成物の生成、前記反応生成物の除去の一連の処理を複数回行うことを特徴とする請求項 101 に記載の半導体装置の製造方法。

- 10 112. 前記分子は蒸気状態の液体であり、前記雰囲気との接触により、前記樹脂膜の表面に前記液体を吸着させることを特徴とする請求項 101 に記載の半導体装置の製造方法。

113. 前記樹脂膜の表面の前記液体に対する接触角度を増加させる工程を更に含むことを特徴とする請求項 112 に記載の半導体装置の製造方法。

- 15 114. 前記液体が、水または過酸化水素であることを特徴とする請求項 112 に記載の半導体装置の製造方法。

115. 被処理基板の主面上に樹脂膜のパターンを形成する工程と、
前記被処理基板の主面に、紫外光が照射されて OH ラジカル及び／又は O ラジカルを生成する分子を含む雰囲気とを接触させる工程と、

- 20 前記被処理基板の主面に対して前記紫外光を照射する工程と、
前記紫外光により前記分子から OH ラジカル及び／又は O ラジカルを生成する工程と、

生成された OH ラジカル及び／又は O ラジカルと前記樹脂膜とを反応させ、反応生成物を生成する工程と、

- 25 前記紫外光の照射時、前記樹脂膜の温度を分解温度未満の温度で、前記反応生成物が蒸発するように前記被処理基板を加熱する工程と、

前記紫外光の照射後、前記反応生成物を除去する工程とを含むことを特徴とする基板処理方法。

116. 前記被処理基板の加熱時、前記被処理基板は大気圧未満の圧力下に

おかれていることを特徴とする請求項 1 1 5 に記載の半導体装置の製造方法。

1 1 7. 前記分子が、酸素及びオゾンの何れかから一つ以上選ばれたものであることを特徴とする請求項 1 1 5 に記載の半導体装置の製造方法。

5 1 1 8. 前記反応生成物の除去後、前記樹脂膜をマスクに前記被処理基板をエッチングすることを特徴とする請求項 1 1 5 に記載の半導体装置の製造方法。

1 1 9. 前記反応生成物の除去後、被処理基板の主面に対して紫外光または電子線を照射することを特徴とする請求項 1 1 5 に記載の半導体装置の製造方法。

10 1 2 0. 前記反応生成物の除去は、前記被処理基板主面に対して前記反応生成物を溶解する溶液を供給する工程と、前記溶液を被処理基板主面から除去する工程とを含むことを特徴とする請求項 1 1 5 に記載の半導体装置の製造方法。

1 2 1. 前記溶液は、水又は過酸化水素水であることを特徴とする請求項 1 2 0 に記載の半導体装置の製造方法。

15 1 2 2. 前記溶液の除去後、前記被処理基板主面を乾燥させる工程を更に含むことを特徴とする請求項 1 2 0 に記載の半導体装置の製造方法。

1 2 3. 前記反応生成物の除去は、前記反応生成物が気化する温度まで被処理基板を加熱して行うことを特徴とする請求項 1 1 5 に記載の半導体装置の製造方法。

20 1 2 4. 前記被処理基板の加熱温度は、前記樹脂膜の熱分解温度未満であることを特徴とする請求項 1 2 3 に記載の半導体装置の製造方法。

1 2 5. 前記雰囲気との接触は、前記被処理基板の主面が下を向いた状態で行うことを特徴とする請求項 1 1 5 に記載の半導体装置の製造方法。

25 1 2 6. チャンバーと、
前記チャンバー内に設けられ、基板を保持する基板保持手段と、
前記基板の温度を制御する手段と、
前記基板保持手段に保持される基板主面に対向配置された、紫外光を照射する手段と、

前記チャンバーに接続され、前記基板主面と照射手段の間の空間に、前記紫外線の照射により OH ラジカル及び／又は O ラジカルを生成する分子を含むガスを

前記チャンバー内に供給するガス供給手段と、
前記チャンバー内を排気するガス排気手段と、
前記ガス供給手段から供給されるガスに含まれる前記分子の濃度を制御する濃度制御手段と

5 を具備してなる基板処理装置。

1 2 7. 前記基板保持手段は、前記基板主面を下方に向けて保持する請求項 1 2 6 記載の基板処理装置。

1 2 8. 前記光照射手段を、前記基板に対して相対的に走査させる手段を更に具備する請求項 1 2 6 記載の基板処理装置。

10 1 2 9. 前記ガス供給手段は、前記分子を含む液体が蓄えられたバブラーを具備する請求項 1 2 6 記載の基板処理装置。

1 3 0. 前記基板主面に液体を供給して前記基板主面を洗浄する洗浄手段を具備した請求項 1 2 6 記載の基板処理装置。

15 1 3 1. 前記基板主面に付着した液体を乾燥させる乾燥手段を具備した請求項 1 3 0 記載の基板処理装置。

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

基板上に感光性樹脂膜を形成する工程と、

前記感光性樹脂膜を露光する工程と、

前記感光性樹脂膜に現像液を供給して、前記感光性樹脂膜のパターンを形成する工程と、

5

前記パターンに活性化した水を接触させることによって、前記パターンの表層を除去するスリミング処理を行う工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。